

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Química Inorgánica I



TESIS DOCTORAL

**Preparación y estudio de conductores de litio con estructura
tipo NASICON**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Marta Pérez Estébanez

Director

Josefa Isasi Marín

Madrid, 2013

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID



**PREPARACIÓN Y ESTUDIO DE CONDUCTORES
DE LITIO CON ESTRUCTURA TIPO NASICON**

Tesis Doctoral

Marta Pérez Estébanez

Facultad de Ciencias Químicas
Departamento de Química Inorgánica I

Madrid, 2012



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

Facultad de Ciencias Químicas

Departamento de Química Inorgánica I

PREPARACIÓN Y ESTUDIO DE CONDUCTORES DE LITIO CON ESTRUCTURA TIPO NASICON

Marta Pérez Estébanez

MEMORIA de Tesis Doctoral
para optar al Grado de

DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS
con mención de Doctorado Europeo

Directora:

Dra. Josefa Isasi Marín

Madrid, 2012

A mis padres

Índice

Capítulo I. Introducción

I.1. Conductividad iónica en sólidos	1
I.2. Materiales tipo NASICON	6
I.3. Sinterización: densificación y crecimiento de grano	12
I.4. Métodos de sinterización	19
I.5. Estudio de la conductividad por espectroscopía de impedancias	23
I.6. Objetivos generales	30
I.7. Referencias	32

Capítulo II. Síntesis y técnicas de caracterización

II.1. Síntesis sol-gel de los materiales	37
II.2. Técnicas de caracterización	43
II.2.1. Análisis químico por ICP-AES	43
II.2.2. Difracción de rayos X (DRX)	46
II.2.3. Difracción de neutrones (DN)	47
II.2.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	48
II.2.5. Espectroscopía de impedancias (EI)	48
II.3. Referencias	50

Capítulo III. Caracterización estructural y microestructural

III.1. Caracterización estructural por DRX	53
III.1.1. Sistema $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$	53
III.1.2. Sistema $\text{Li}_{1+x}\text{Cr}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$	59
III.1.3. Sistema $\text{Li}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$	61
III.2. Refinamiento de la estructura por el método Rietveld	63
III.3. Estudio microestructural y morfológico por SEM	79
III.4. Conclusiones	87
III.5. Referencias	88

Capítulo IV. Sinterización convencional de los materiales

IV.1. Tratamiento de sinterización y determinación de la densidad	91
IV.2. Estudio estructural por DRX	93
IV.2.1. Sistema $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$	93
IV.2.2. Sistemas $\text{Li}_{1+x}(\text{Cr/Fe})_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$	107
IV.3. Estudio microestructural y morfológico por SEM	110
IV.4. Conclusiones	116
IV.5. Referencias	117

Capítulo V. Estudio de la conductividad iónica por espectroscopía de impedancias

V.1. Resultados	119
V.2. Discusión	131
V.3. Conclusiones	136
V.4. Referencias	137

Chapter VI. Spark Plasma Sintering

VI.1. Spark plasma sintering description	139
VIII.2. SPS experiments	143
VIII.3. Structural and microstructural characterization	155
VIII.4. Impedance spectroscopy	161
VIII.5. Conclusions	165
VIII.7. References	166

Chapter VII. Summary and final conclusions 169

Lista de acrónimos

Agradecimientos

Capítulo I

Introducción

I. 1. Conductividad iónica en sólidos

Los electrolitos sólidos son materiales que permiten el movimiento reversible de una especie predominante de iones por la red cristalina, presentando una conductividad iónica elevada. Desde hace años, su estudio ha atraído la atención de la comunidad científica en base a sus potenciales aplicaciones tecnológicas en dispositivos tales como sensores de gases, células de combustible y baterías sólidas de ión litio. Los electrolitos sólidos también han resultado útiles en la determinación de variables termodinámicas fundamentales como son la energía de Gibbs, la entropía o la entalpía, entre otras [1-5]. En la actualidad se conoce una amplia variedad de materiales con alta conductividad iónica que incluye monocristales, materiales policristalinos, cerámicos, amorfos, materiales compuestos y mezclas poliméricas.

Los electrolitos sólidos poseen una estructura cristalina rígida en la que existe una subred de iones móviles. En relación a los electrolitos líquidos, presentan la ventaja de permitir la migración de un único tipo de ión, mientras en sus análogos líquidos pueden migrar otro tipo de especies como moléculas o impurezas. Para que un material pueda presentar conductividad iónica elevada se deben cumplir dos requisitos estructurales: por una parte, deben existir en su estructura posiciones vacías accesibles a las que los iones móviles puedan saltar; y por otra, es necesario que el valor de la barrera energética que posibilita el salto entre estas posiciones es decir, el valor de la energía de activación (E_a), sea pequeño. El empleo de un material como electrolito exige también de la existencia de una conductividad electrónica despreciable. En el caso de electrolitos elaborados con materiales policristalinos, existe una nueva interfase en las fronteras de grano en donde pueden existir fenómenos de polarización de carga y que normalmente reducen la conductividad del sistema. Para la aplicación de este tipo de materiales se necesita, por tanto, que la resistencia a la conductividad en las fronteras de grano sea pequeña. Otras características deseables en los electrolitos sólidos son una alta estabilidad química, que sean respetables con el medio ambiente, no tóxicos, no higroscópicos, fáciles de preparar y de bajo coste. Los electrolitos sólidos que pueden ser de aplicación en la actualidad presentan valores de conductividad iónica comprendidos entre 10^{-1} y $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$, valores que resultan ser intermedios entre los que poseen los metales y los aislantes, y del mismo orden de magnitud que el de los semiconductores y los electrolitos líquidos [5].

En el camino hacia la búsqueda de nuevas fuentes de energía que reemplacen a los hidrocarburos, se ha hecho necesario el desarrollo de nuevas baterías y celdas de combustible que permitan el almacenamiento y posterior utilización de la energía. El diseño de las nuevas baterías de litio va a jugar un papel fundamental en el desarrollo energético del siglo XXI. Sin embargo, pese a que las características de las baterías son relativamente satisfactorias para dispositivos portátiles, no lo son desde el punto de vista de la autonomía en términos de densidad de energía, ciclabilidad y seguridad.

En los últimos años se han propuesto distintos esquemas de clasificación de las baterías de litio en función de la naturaleza de los electrodos y del electrolito y de su estado físico. De este modo, el término batería de litio (BL) es el nombre común dado a los dispositivos originales que poseen como ánodo litio metálico o un compuesto de litio. Se denominan baterías de ión litio (BIL) a toda una familia de baterías secundarias que son recargables, y en las que ambos electrodos son compuestos de intercalación y el electrolito es una sal de litio disuelta en una mezcla de disolventes orgánicos. Una batería polimérica de litio (BPL) es un dispositivo recargable en el que la sal de litio del electrolito se encuentra atrapada en una membrana polimérica, el ánodo se compone de litio metálico o de un compuesto de intercalación y el cátodo es un óxido. Por su parte, las baterías de aire-litio (BAL) son dispositivos en los que el ánodo de litio se encuentra asociado electroquímicamente con la atmósfera, a través de un cátodo cerámico compuesto y el electrolito es un líquido o un polímero. La mayor ventaja de este tipo de baterías se debe a su alta energía específica. Por último, se denominan baterías de litio de estado sólido o microbaterías de litio (ML) a los dispositivos cuyos componentes son todos sólidos, los electrodos son ambos compuestos de intercalación y el electrolito es un material vítreo, un vítreo-cerámico o un cerámico conductor de litio.

Dentro de una batería son los electrodos, y fundamentalmente el cátodo, los componentes limitantes de la capacidad (densidad de energía y ciclabilidad). Por su parte, el electrolito va a determinar la densidad de corriente y la estabilidad y seguridad de la batería. Mientras que los electrodos han sido objeto de numerosos estudios, los electrolitos sólo han captado una atención limitada. En este campo han ido emergiendo de forma paulatina algunos conceptos nuevos y nuevos materiales, sobretudo en relación con las técnicas de procesado del electrolito, la seguridad de las baterías y su impacto ambiental [6].

En las actuales baterías de ión litio (BIL) el electrolito posee una naturaleza orgánica y está basado en sales de litio disueltas en carbonatos polares. En particular, se utilizan concentraciones adecuadas de LiPF_6 en una mezcla de carbonato de etileno (CE) y un carbonato alquílico lineal. El éxito de este tipo de electrolitos se asocia a la alta capacidad del CE para disolver las sales de litio incluso a altas concentraciones, a la

baja viscosidad de los carbonatos lineales y a su alta conductividad iónica ($> 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ a temperatura ambiente). Por su parte, el electrolito líquido se encuentra absorbido en una membrana porosa, denominada separador, que protege al dispositivo de cortocircuitos. Este separador juega un importante papel en el funcionamiento de la batería, por lo que se han estudiado distintos materiales que presentan una estructura porosa y en los que se han podido analizar parámetros tales como su espesor, morfología y microestructura de poros. Actualmente los separadores más comunes son capas porosas de polipropileno o polietileno que son estables en las baterías primarias y secundarias respectivamente. La investigación de membranas inorgánicas basadas en matrices porosas recubiertas de materiales nanométricos, ha logrado mejorar los requerimientos de seguridad y estabilidad incluso a altas temperaturas.

No obstante, a pesar de las prometedoras características físico-químicas ofrecidas por los electrolitos líquidos, su uso conlleva el deterioro progresivo de la batería como consecuencia de reacciones irreversibles con los electrodos y que por lo general provocan su degradación, particularmente del ánodo, produciéndose una pérdida de capacidad. Además, la descomposición de los electrodos es generalmente exotérmica y genera productos gaseosos que pueden provocar incrementos de presión y causar la explosión del dispositivo. Por otra parte, se ha de señalar que el uso de electrolitos líquidos requiere el sellado de la batería, lo que complica también su fabricación [7].

Durante las últimas dos décadas se ha trabajado en la búsqueda de electrolitos alternativos para su uso en baterías. Una de las soluciones más aceptadas está basada en la fabricación de baterías de litio de estado sólido (MB) que utilicen electrolitos poliméricos o cerámicos. En este sentido, la búsqueda de electrolitos sólidos que muestren mejores propiedades se encuentra hoy dirigida hacia dos vertientes. Por una parte, se persigue la transformación de electrolitos líquidos en electrolitos sólidos por adición de plastificantes, tales como el TiO_2 o el Al_2O_3 , y por otra parte, se ensaya la obtención de electrolitos sólidos que muestren las propiedades deseadas. En la actualidad, los sólidos inorgánicos conductores de litio presentan ventajas relacionadas con su estabilidad electroquímica y térmica, su alta resistencia a las vibraciones, la

ausencia de fugas y polución, así como con su gran facilidad para la miniaturización, especialmente cuando se utilizan en forma de capas delgadas [8].

Hasta los años 60 solamente se conocían electrolitos sólidos conductores de O^{2-} como la zircona estabilizada con calcio o itrio, y de Ag^+ como el α -AgI. En 1961 Reuter y colaboradores encontraron en el Ag_3SI un valor de conductividad de Ag^+ a temperatura ambiente del orden de $10^{-2} S cm^{-1}$ [9]. Desde entonces, han sido muchos los materiales conductores de Ag^+ basados en AgI que se han investigado. A mitad de los años 60 se descubrió un excelente conductor de Na^+ , la β -alúmina ($Na_2O \cdot 11Al_2O_3$), que presenta una estructura laminar y que permite el movimiento bidimensional de los iones Na^+ entre bloques de planos espinela, Al_2O_3 [10, 11]. Más tarde, en 1976, Goodenough y Hong propusieron una estructura cristalina tridimensional para el material de composición $Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$), en la que existía una red de túneles accesibles para la migración de los iones Na^+ . Este material fue llamado Nasicon (acrónimo de Na⁺ Super Ionic CONductor) [12]. Hoy en día se conoce con este nombre a toda una familia de compuestos que presentan el mismo tipo estructural y que poseen una conductividad iónica elevada, con independencia de que contengan o no sodio en su composición. Los compuestos tipo Nasicon presentan además otras propiedades interesantes que les han hecho ser objeto de numerosos estudios. Entre ellas se pueden mencionar su bajo coeficiente de expansión térmica, su capacidad para atrapar elementos radiactivos, y su relativamente alta área superficial [13].

Desde el descubrimiento del Nasicon, se han preparado un gran número de conductores iónicos tridimensionales. El mejor conductor de litio conocido en la actualidad responde a la fórmula $Li_3La_{(2/3)-x}TiO_3$ (LLTO) y presenta una estructura tipo perovskita. Los valores de conductividad iónica que se han medido en monocristales de tal composición, a temperatura ambiente, son del orden de $10^{-3} S cm^{-1}$ [14]. También se ha encontrado una conductividad iónica elevada en materiales compuestos del tipo $LiI-Al_2O_3$ y en materiales amorfos como $LiTaO_3$ o LiPON [8].

I. 2. Materiales tipo Nasicon

La formula general de los compuestos tipo Nasicon puede escribirse como $A_xMM'P_3O_{12}$, donde la posición A puede quedar vacante o ser ocupada por iones alcalinos (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ y Cs^+), iones alcalinotérreos (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}), H^+ , H_3O^+ , NH_4^+ , Cu^+ , Cu^{2+} , Ag^+ , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Ln^{3+} , Ge^{4+} , Zr^{4+} o Hf^{4+} . En las posiciones M y M' pueden situarse iones de metales divalentes (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+}), trivalentes (Fe^{3+} , Sc^{3+} , Ti^{3+} , V^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , In^{3+} , Ga^{3+} , Y^{3+} , Lu^{3+}), tetravalentes (Ti^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} , Sn^{4+} , Si^{4+} , Ge^{4+}) o pentavalentes (V^{5+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , Sb^{5+} , As^{5+}). Asimismo, el fósforo puede ser reemplazado total o parcialmente por Si, V o As.

El principal atractivo de los compuestos tipo Nasicon reside en su estructura cristalina que, dependiendo de la composición, puede adoptar simetrías romboédrica, monoclinica, triclínica u ortorrómbica. También en función del tamaño de los cationes A, M y M' y del valor de x, los compuestos de fórmula $A_xMM'(PO_4)_3$ pueden cristalizar con estructuras distintas a la Nasicon como la tipo Garnet, Langbeinita o $Sc_2(WO_4)_3$ [13]. Por lo general, se consigue el tipo estructural $Sc_2(WO_4)_3$ (SW) cuando el catión A es pequeño, pudiéndose entonces adoptar las simetrías ortorrómbica y monoclinica de grupos espaciales P_{can} y $P2_1/n$ [15].

El fosfato de litio de fórmula $LiTi_2(PO_4)_3$, que constituye el objeto de estudio de este trabajo, cristaliza con el tipo estructural Nasicon y con una simetría romboédrica de grupo espacial $R\bar{3}c$. Su estructura cristalina está basada en un esqueleto de octaedros $[TiO_6]$ y tetraedros $[PO_4]$ que se unen compartiendo todos sus vértices y forman unidades de composición $[Ti_2(PO_4)_3]^-$ (véase Figura I.1). Este esqueleto genera canales interconectados que forman el camino de conducción tridimensional de los iones móviles. En general, en estos túneles existen dos tipos de cavidades intersticiales en las que pueden localizarse los iones Li^+ denominadas cavidades M1 y M2. Las cavidades M1 se encuentran sobre un centro de inversión en la posición especial $6b$, estando localizadas entre los octaedros $[TiO_6]$ a lo largo del eje c . En estas posiciones los iones se encuentran rodeados de seis oxígenos dando lugar a cadenas $O_3TiO_3LiO_3TiO_3$ que se

unen por medio de tetraedros $[\text{PO}_4]$. Por su parte, las cavidades M2 coinciden con las posiciones especiales $18e$ y están situadas entre las cadenas y orientadas perpendicularmente al eje c . En ellas los iones móviles están coordinados a 8-10 átomos de oxígeno a distancias alrededor de 2.25\AA . No obstante, en la bibliografía también se han descrito situaciones en las que los iones A se encuentran localizados en posiciones intermedias entre las cavidades M1 y M2 [16].

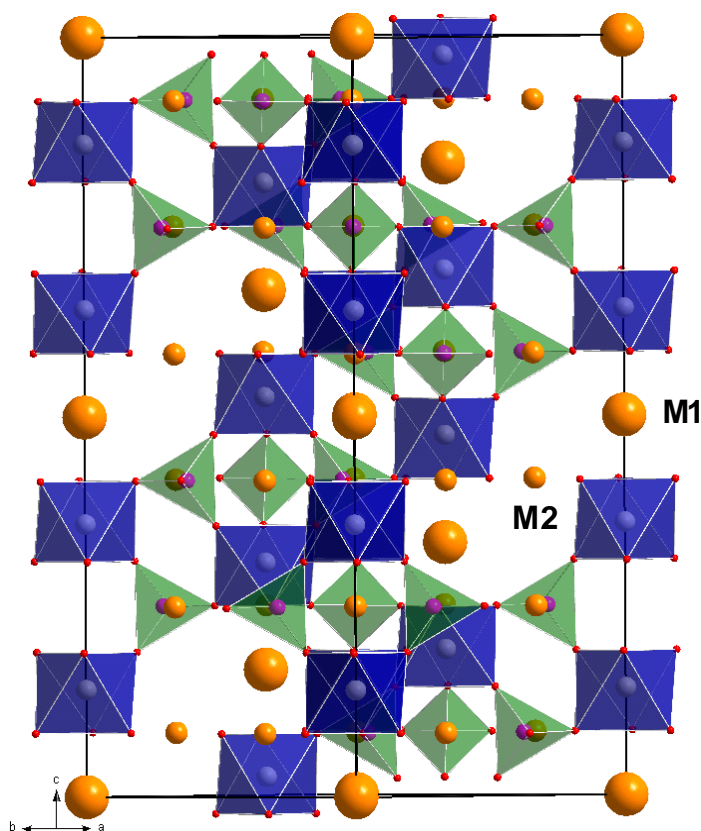


Figura I.1. Vista esquemática de la estructura tipo Nasicon de simetría romboédrica en la que se muestran las cavidades M1 y M2.

En base a la descripción estructural realizada, cabe señalar que el compuesto sintetizado en 1976 por Hong y Goodenough, se trata en realidad de una solución sólida entre $\text{NaZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ (NZP) y $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_4$ (NZS), ya que su composición deriva del NZP con una sustitución parcial de fósforo por silicio y con un exceso de iones Na^+ para conservar la electroneutralidad, dando así lugar al compuesto de fórmula $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$). Las fases que resultan en función del valor de x mantienen

la simetría romboédrica con grupo espacial $R\bar{3}c$ con la excepción de las comprendidas en el rango $1.8 \leq x \leq 2.2$, donde tiene lugar una transición hacia una simetría monoclinica de grupo espacial C2/c. Los mayores valores de conductividad iónica se han encontrado en el compuesto con $x=2.0$, aunque su composición exacta ha sido puesta en duda al haberse encontrado impurezas de ZrO_2 y de algunas fases amorfas en las fronteras de grano [17].

En compuestos de estequiometría $Li_{1+x}M_xHf_{2-x}(PO_4)_3$ con $M = Cr$ o Fe también se han observado transiciones estructurales, desde la estructura Nasicon con simetría romboédrica a SW ortorrómbico, que se han podido relacionar con el aumento del contenido de litio. Estas transiciones estructurales caracterizadas por la disminución del volumen de celda, se producen para composiciones diferentes en función de que se trate de compuestos de cromo o de hierro [15]. Cuando el contenido de litio es más elevado, en concreto cuando $x = 1.7$, también se ha observado una disminución del volumen de celda al pasar de una simetría ortorrómbica a otra monoclinica, fenómeno que parece estar asociado a un proceso orden-desorden de los iones Li^+ en la estructura.

Como se ha señalado anteriormente, el compuesto $LiTi_2(PO_4)_3$, denominado comúnmente en la bibliografía como LTP, posee una estructura cristalina tipo Nasicon de simetría romboédrica y grupo espacial $R\bar{3}c$ en todo el rango de temperaturas. Sin embargo, cuando el titanio es sustituido en su totalidad por otros metales se han observado transiciones estructurales. Así, en los compuestos $LiZr_2(PO_4)_3$, $LiSn_2(PO_4)_3$ y $LiHf_2(PO_4)_3$ se produce una transición a simetría triclínica a baja temperatura [18-20]. Para estas fases se ha comprobado que tanto la composición como la simetría cristalina adoptada, van a depender no sólo de la composición sino también del método de preparación. En particular, el compuesto $LiZr_2(PO_4)_3$ presenta uno de los polimorfismos más complejos. Cristaliza con una estructura tipo Nasicon romboédrica cuando se sintetiza por reacción en estado sólido a $1200^\circ C$; sin embargo, su síntesis a baja temperatura ($<900^\circ C$) da lugar a una fase ortorrómbica de grupo espacial Pbn que a su vez sufre una distorsión a monoclinica de grupo espacial $P2_1/n$ a $T > 300^\circ C$ [21]. Del mismo modo, se ha encontrado que la estructura del fosfato de litio y titanio (LTP), sufre también transiciones estructurales cuando el titanio es sustituido parcialmente por

iones como Fe^{3+} o Cr^{3+} . En este caso, el límite de estabilidad de las distintas fases va a depender del método utilizado para su aislamiento y de la temperatura de síntesis.

Otros estudios estructurales, referidos a la inserción de litio en las fases LTP, han mostrado que tal inserción en el compuesto $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ puede derivar en la adopción de tres simetrías diferentes dependiendo del valor de x : la fase I, existente en un margen de composición $0 \leq x \leq 0.5$, con simetría romboédrica y grupo espacial $R\bar{3}c$, cuya estructura se ha descrito previamente; la fase II de simetría ortorrómbica y grupo espacial P_{can} que se adopta en el rango de composición $0.5 < x < 1.2$; y la fase III, que presenta una simetría ortorrómbica y grupo espacial P_{bcn} y que se ha observado en el intervalo de composición $1.2 \leq x \leq 2.0$ [22, 23]. La diferencia fundamental que existe entre estas distintas simetrías se observa en la conectividad entre las unidades $[\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3]^-$. La fase I (véase Figura I.2a) está compuesta de infinitas cadenas $[\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3]^-_{\infty}$ que se encuentran unidas por tetraedros $[\text{PO}_4]$. En la fase II (Figura I.2b), las cadenas $[\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3]^-$ pasan a ser unidades dobles $[\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3]^-_2$ que comparten vértices. Finalmente la fase III está constituida por unidades aisladas $[\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3]^-$ (Figura I.2c). A pesar de los cambios estructurales que se observan al pasar de la fase I a la fase II y a la fase III, sin embargo, la unidad básica $[\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3]^-$ se conserva.

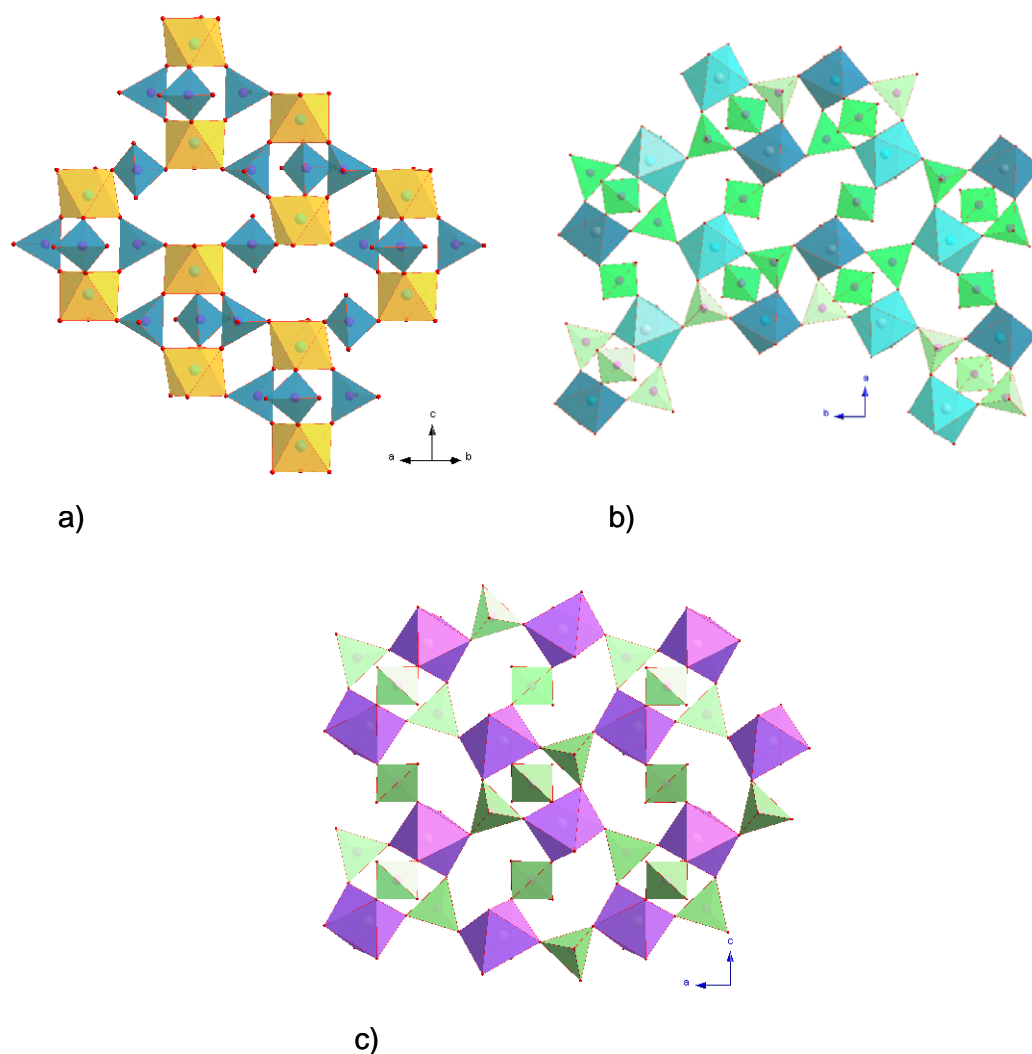


Figura I.2. Perspectivas de las diferentes simetrías observadas en fases de composición $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ con $x = 0$ (a), $x = 0.78$ (b) y $x = 1.72$ (c).

La comparativa entre las tres diferentes simetrías que se presentan en la Figura I.2, muestra que la simetría de las posiciones donde se coloquen los iones Li^+ va a ser función del valor de x . Así, en la fase I ($x = 0$), las posiciones accesibles para los iones Li^+ son de gran tamaño y están formadas por cuatro octaedros más cuatro tetraedros. El número de estas posiciones va disminuyendo al aumentar el contenido de litio, hasta que para $x = 1.72$ (Figura I.2c), han sido completamente sustituidas por posiciones más pequeñas definidas por tres octaedros más tres tetraedros. La fase I es la que presenta

los mejores valores de conductividad iónica ya que el movimiento de iones se ve favorecido por la disposición de las cadenas.

Además de las fases mencionadas, también se ha descrito a baja temperatura una variación de la fase III que presenta menor simetría y grupo espacial $P2_1/n$ [24]. La diferencia existente entre las dos últimas fases reside en la distinta disposición de los átomos de litio, que se encuentran más localizados en la fase monoclinica, hecho que les confiere una menor movilidad, hasta tal punto, que los compuestos que cristalizan adoptando esta simetría se caracterizan por no presentan conducción iónica rápida.

Se ha descrito de forma detallada que la estabilidad mostrada por las distintas simetrías en los compuestos de fórmula general $A_{1+x}(MM')_2(PO_4)_3$, va a estar relacionada con la concentración relativa de M y M' así como con el tamaño y concentración de A. De este modo, el compuesto de hierro de fórmula $Li_2FeM(PO_4)_3$ se ha descrito según la fase II cuando $M = Ti$ y según la fase III cuando $M = Zr$ [25]. S. Patoux y colaboradores, hicieron referencia a compuestos de fórmula $Li_2CrTi(PO_4)_3$ y $Li_2FeTi(PO_4)_3$ que describieron como fases isoestructurales que cristalizan en la fase III [26]. Por el contrario, Catty y colaboradores han publicado que el compuesto $Li_2FeTi(PO_4)_3$ cristaliza en la fase II, diferenciándose de la fase III por la existencia de orden entre hierro y titanio que hace que el eje c de la celda unidad se duplique [25].

Los compuestos tipo Nasicon pueden prepararse por métodos de síntesis convencionales como el método cerámico, que utiliza temperaturas elevadas normalmente comprendidas entre 1100 y 1500°C, pero también pueden sintetizarse por métodos en disolución, como los métodos sol-gel o los métodos hidrotermales que emplean temperaturas inferiores y que reducen, por tanto, la posibilidad de pérdida de elementos volátiles como el litio.

Todo lo descrito hasta aquí da una idea de la versatilidad que presenta el esqueleto estructural tipo Nasicon, formado por unidades $[M_2(PO_4)_3]^-$, y capaz de adaptarse a diferentes simetrías en función de la estequiometría considerada, del método de preparación y del tratamiento térmico utilizado.

I. 3. Sinterización: densificación y crecimiento de grano

La conductividad iónica es una propiedad eléctrica asociada a algunos materiales que implica el transporte tanto de carga como de masa a través de su estructura. El movimiento de iones se ve favorecido en estructuras cristalinas abiertas como la tipo Nasicon, aunque cuando se trabaja con materiales policristalinos, los iones encuentran una dificultad adicional en su movimiento al paso de un cristal a otro, a través de lo que se denominan fronteras de grano (grain boundaries). Para minimizar esta resistencia el material necesita ser sinterizado.

La sinterización es un proceso que utiliza energía térmica para obtener materiales con densidad controlada, a partir de polvos metálicos o cerámicos. Su empleo se remonta a miles de años atrás. Uno de los primeros ejemplos en los que se evidencia la práctica de la sinterización lo constituye la fabricación de ladrillos por calentamiento de barro que se practicaba en las antiguas civilizaciones mesopotámicas. Los egipcios sinterizaban materiales metálicos y cerámicos en el año 3000 a.C y los incas de Sudamérica utilizaban la sinterización para fabricar joyas de oro y platino. En Egipto y Grecia, gracias a los procesos de sinterización, se produjeron importantes avances empíricos en la producción de cerámicas, mientras que en China y Europa se trabajó mayoritariamente la porcelana. La sinterización como ciencia de estado sólido comenzó a desarrollarse entre los años 1920-1950. Las primeras contribuciones a la comprensión de los fenómenos básicos de la consolidación por transporte de masa se deben a Frenkel, Kuczynski, Lenel, Coble, Kingery y German, entre otros [27].

A día de hoy, diferentes estudios revelan que las condiciones de sinterización influyen de forma significativa en las propiedades de un material, ya que permiten el control de su microestructura y de su composición. En este sentido se ha demostrado que la conductividad iónica medida en un material depende en gran medida de su densidad, del nivel de impurezas presente, de su historia térmica y de la formación de microdominios, parámetros todos relacionados, en última instancia, con las condiciones de sinterización [28].

Algunos de los trabajos de investigación recientes que abordan el estudio de los procesos de sinterización, describen las diferentes formas de activar el proceso de transporte de masa considerando dos finalidades: por un lado se pretende posibilitar la sinterización de materiales extremadamente refractarios, lo que puede lograrse, por ejemplo, por la adición de una fase minoritaria [29]; y por otro lado, se pretende disminuir la temperatura de consolidación de forma que sea posible preservar el carácter nanoestructurado de algunos materiales [30].

En esencia, la sinterización de un determinado material se produce gracias a su tendencia a reducir la energía interfacial total del sistema. Esta energía se expresa como γA , donde γ es la energía específica de superficie interfacial y A es el área total del material. De esta forma, la reducción de la energía interfacial total se viene dada por:

$$\Delta(\gamma A) = A \cdot \Delta\gamma + \gamma \cdot \Delta A \quad \text{Ecuación I.1}$$

donde el cambio de energía $\Delta\gamma$ es debido a un proceso de densificación mientras que ΔA está asociado al crecimiento de grano. Por lo tanto, la reducción de la energía interfacial total durante la sinterización ocurre como resultado de dos mecanismos: densificación y crecimiento de grano [31]. En la Figura I.3 se muestra un esquema que refleja cómo se producen estos dos fenómenos básicos.

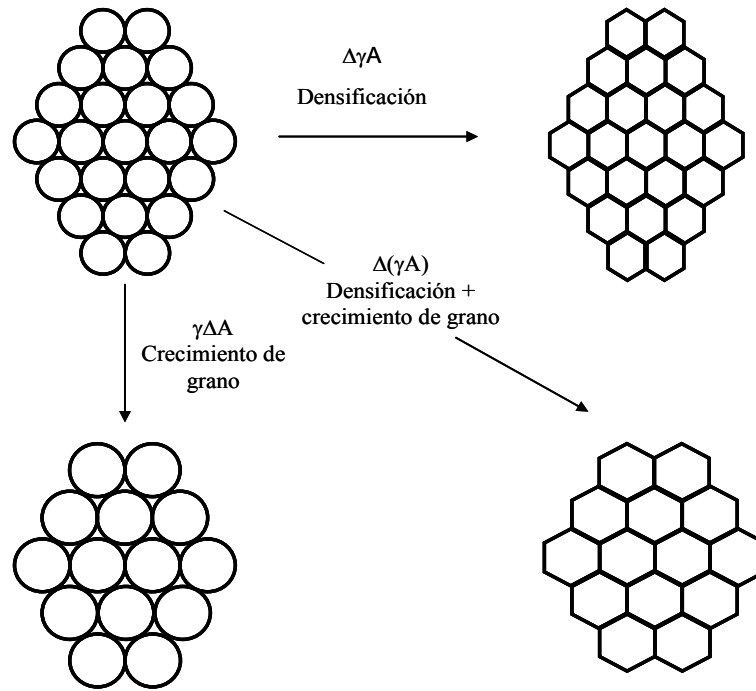


Figura I.3. Fenómenos básicos que tienen lugar durante el proceso de sinterización.

Las variables que determinan la capacidad de sinterización y la microestructura final del material se pueden dividir en dos grupos: propias del material y propias del proceso. Las primeras incluyen la composición química, tamaño y forma de partícula, la distribución de tamaño, grado de aglomeración, etc. Estas variables influyen en la compresibilidad y sinterabilidad del polvo (densificación y crecimiento de grano). Las segundas, relativas al proceso, son variables de tipo termodinámico: temperatura, tiempo, atmósfera, presión, velocidad de calentamiento y enfriamiento, etc. [32].

Los procesos de sinterización se pueden clasificar en cuatro categorías. Así, se habla de sinterización en estado sólido, sinterización en fase líquida, sinterización de flujo viscoso y sinterización en fase líquida transitoria. Por lo general, un ciclo de sinterización se divide en tres etapas denominadas etapa inicial, intermedia y final. En las diferentes etapas tienen lugar distintos procesos, durante el calentamiento, que se suceden en el orden siguiente:

- 1.- Cambios en la forma y en el tamaño de las partículas.
- 2.- Cambios en la forma de los poros.
- 3.-Cambios en el tamaño de los poros.

En la etapa inicial del proceso tiene lugar el empaquetamiento y coalescencia de las partículas, produciéndose el transporte de masa hacia los cuellos localizados entre partículas, a través de mecanismos tales como la difusión desde la superficie, la difusión desde el interior, la difusión de la frontera de grano, flujo viscoso, flujo plástico y transporte de vapor. Cuando el transporte de masa se realiza desde la superficie hasta el cuello entre partículas, la distancia entre las mismas no se ve afectada y por tanto el grado de compactación no cambia; y únicamente se modifica la forma de los poros. Contrariamente, todos los mecanismos que impliquen transporte de masa desde el interior de la partícula o desde los límites de grano, sí causarán compactación y eliminación de poros. La aplicación de presión origina la aparición de otros mecanismos que contribuyen al proceso de sinterización, como son la deformación plástica, el movimiento de dislocaciones y el deslizamiento de granos.

En la etapa intermedia de la sinterización existe todavía una gran proporción de porosidad y la compactación tiene lugar hasta que se alcanza un 92% de densidad relativa. Durante esta etapa los mecanismos activos son la difusión desde el interior, desde los límites de grano y el deslizamiento de dislocaciones. Esta etapa intermedia se denomina comúnmente densificación.

En la etapa final del proceso, caracterizada por ser la etapa más lenta, los poros poseen forma esférica y se encuentran aislados. Normalmente se localizan en el punto de unión de tres o más partículas. El crecimiento de grano ocurre preferentemente durante esta etapa en donde la temperatura es más elevada [33]. El proceso de sinterización finaliza cuando desaparecen todos los poros por difusión.

Un material policristalino recién sintetizado está generalmente constituido por granos individuales separados por un 25- 60% del volumen de porosidad. El volumen de poros va a depender del tamaño, forma y distribución de las partículas. La existencia

de una cantidad excesiva de poros en el material inicial inhibe el crecimiento de grano; sin embargo, una vez que la porosidad disminuye hasta un valor crítico, puede entonces producirse el crecimiento de grano, fenómeno que tiene lugar a temperatura elevada [34]. El crecimiento de grano es, por tanto, un proceso térmicamente activado que tiene lugar durante la sinterización y que comienza normalmente al final de la etapa intermedia, continuándose durante la etapa final.

En un material policristalino, además de granos individuales separados por un cierto porcentaje de porosidad, existe también lo que se denominan fronteras de grano. Las fronteras de grano se definen como la superficie existente entre dos granos con idéntica estructura cristalina y composición. Al igual que en las superficies externas, existe una diferencia de presión asociada a la curvatura de las fronteras de grano y, por este motivo, presentan ciertas propiedades que las hacen distintas al resto del material. Entre ellas cabe destacar la densidad atómica, menor que en el interior del material, y los distintos enlaces que hacen que la química de las fronteras de grano sea diferente. La velocidad a la que las fronteras de grano se mueven durante la sinterización es proporcional a su radio de curvatura, produciéndose el crecimiento siempre hacia su centro. Si un grano tiene seis lados, estos pueden ser planos y la estructura ser estable. Sin embargo, si el número de lados de un grano es menor de seis cada frontera será cóncava mirando desde el centro y estos granos tenderán a encoger y desaparecer durante la sinterización, mientras que los granos con un número de lados mayor van a crecer (Figura I.4). Cuando existan partículas esféricas, éstas tenderán a formar poliedros al ser sometidas al correspondiente proceso de sinterización.

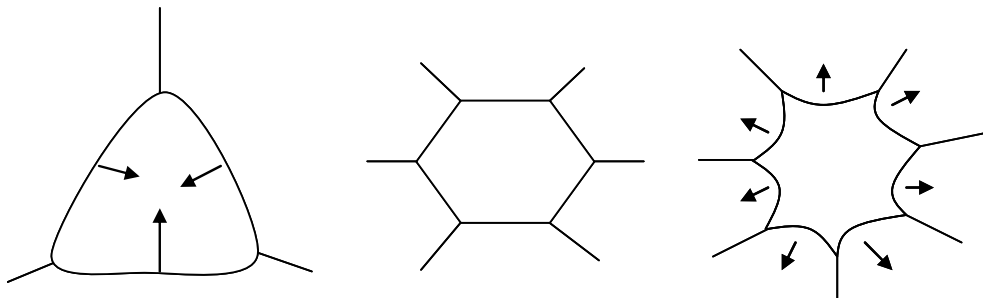


Figura I.4. Esquema que muestra la dirección de crecimiento del grano en función de su forma.

El crecimiento de grano, no obstante, se puede reducir durante la sinterización utilizando aditivos que prevengan la migración de las fronteras de grano o utilizando una combinación adecuada de temperatura y presión.

Normalmente la sinterización da lugar a una microestructura homogénea, aunque en ocasiones se puede obtener una microestructura bimodal debido a la formación de grandes granos en una matriz de granos pequeños. A este fenómeno se le denomina recrystalización secundaria o crecimiento de grano discontinuo o anormal y puede producirse en los casos siguientes: i) en materiales que contienen una segunda fase u otra impureza o que poseen un polvo inicial altamente aglomerado, ii) en materiales en los que la energía interfacial en las interfases líquido-sólido o sólido-sólido es anisotrópica, iii) cuando el procesado se lleva a cabo en condiciones de no-equilibrio. En sistemas monofásicos se ha comprobado que la morfología de los granos es crítica para el crecimiento, de forma que los granos que muestran caras incrementan el crecimiento anormal comparado con los granos con superficies rugosas.

En muchos materiales cerámicos existe una fase amorfa mezclada con el material que en algunos casos es añadida de forma intencionada para disminuir la temperatura de procesado. Sin embargo, en muchos óxidos la fase amorfa se puede generar como debida a impurezas presentes en los materiales de partida y después del procesado, la fase amorfa puede permanecer como una capa delgada en las interfases o puede cristalizar para formar una capa cristalina.

Aunque el empleo de procesos de sinterización conlleva la utilización de materiales sólidos, también puede existir una componente líquida siempre que exista una fase con bajo punto de fusión que pueda solidificar a temperatura ambiente tras la sinterización. La presencia de una fase líquida posibilita que exista deformación a temperaturas inferiores y favorece además la difusión. La fase líquida puede disolver granos del material para reprecipitarlos en otro lugar, en particular, tiende a aumentar la formación de partículas poliédricas. También pueden concentrarse en las uniones de tres o cuatro granos que normalmente sirven de tuberías para el transporte de líquidos.

Finalmente, se ha de señalar que el proceso de sinterización viene también determinado por la microestructura del polvo inicial, ya que la velocidad de sinterización es inversamente proporcional al tamaño de grano. De este modo, los granos pequeños poseen una elevada área superficial y la sinterización se ve favorecida. De hecho, los nanomateriales son muy reactivos, lo que significa que es posible sinterizar nanopartículas a temperaturas más bajas que las usadas para la sinterización de polvos convencionales. Esta es una de las razones fundamentales por las que una buena parte de la tecnología de los materiales cerámicos está basada en el uso de materiales finamente particulados [34]. En materiales formados por partículas pequeñas, durante las primeras etapas de la sinterización, es usual observar un crecimiento tanto del tamaño de los granos como del de los poros. Esto es debido a la presencia de aglomerados de partículas pequeñas que sinterizan rápidamente dejando poros inter-aglomerados. Además de la existencia de aglomerados y diferencias en el empaquetamiento, la variación en la concentración de los poros en las últimas etapas de la sinterización pueden deberse a variaciones en el tamaño de grano del material inicial, a la variación en la densidad inicial (green density) o a la eliminación acelerada de poros cerca de la superficie causada por gradientes de temperatura.

También es muy importante el conseguir una apropiada distribución inicial de los tamaños de grano que favorezca la existencia de áreas de contacto entre ellos, de manera que si la distribución de tamaños es demasiado estrecha, el empaquetamiento resulta ineficiente y la velocidad de densificación disminuye. La aplicación de presión ejerce igualmente un efecto positivo en la sinterización, ya que genera áreas de contacto entre granos y crea nuevos mecanismos de difusión. Cuanto menor grado de deformación exista, mayor será la temperatura necesaria para la sinterización. El incremento de la temperatura constituye otro de los parámetros a considerar puesto que incrementa la velocidad de sinterización; pero sin embargo, una temperatura elevada favorece igualmente el crecimiento de grano e impide la obtención de distribuciones de tamaño homogéneas en el material final.

En conclusión, como la microestructura resultante en el material va a depender del grado de deformación, del tamaño de grano inicial y de la temperatura, durante el proceso de sinterización será necesario llegar a un compromiso entre estos parámetros.

I.4. Métodos de Sinterización

Tal y como se recoge en la bibliografía, la conductividad iónica medida en los compuestos tipo Nasicon está dominada por el efecto de las fronteras de grano y, por tanto, va a ser totalmente dependiente de la densidad del material [35]. Este fenómeno queda demostrado si se considera que un material basado en el LTP cuya densidad es del 70% con respecto a la densidad teórica, muestra una conductividad iónica de $2 \cdot 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ [36], mientras que ese mismo material con el 100% de densidad relativa muestra una conductividad de $1 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ [37].

Hasta hace algunos años se empleaban dos métodos para aumentar la densidad de los materiales: el empleo de procesos de sinterización convencional o el calentamiento del material hasta fusión seguido de un enfriamiento rápido para obtener un vidrio-cerámico. En el caso de las fases LTP, los distintos estudios realizados indican que no es posible obtener materiales de alta densidad por ninguno de los métodos mencionados [38, 39].

Los procesos de sinterización convencional (SC) utilizados para compactar y obtener materiales densos, están basados en la aplicación en frío de una presión uniaxial, seguida de un tratamiento térmico a alta temperatura durante periodos de tiempo prolongados. En los métodos de sinterización denominados Hot Pressing (HP) y Spark Plasma Sintering (SPS) la presión es aplicada durante el calentamiento, permitiendo que el proceso de densificación ocurra a menor temperatura y aplicando tratamientos más cortos, de forma que se reduzca el crecimiento de grano. Para el compuesto LTP se han obtenido porcentajes de densificación del 82% al utilizar SC y del 88% por HP. En ambos casos ha sido necesario alcanzar temperaturas de

calentamiento de hasta 1200°C [40]. Sin embargo, la utilización de la técnica SPS ha permitido obtener este material con una mayor densidad, del orden del 95%, tras un tratamiento a 1100°C [41].

Tanto el dopaje con metales trivalentes que sustituyen al titanio en el compuesto LTP como la adición de una fase de bajo punto de fusión, van a provocar un aumento significativo de la densidad en las fases resultantes. En estos casos tal incremento se debe a la formación de una fase secundaria o de una fase líquida en los límites de grano. Hiromichi Aono y colaboradores fueron los pioneros en abordar el estudio sistemático de los compuestos basados en LTP y en analizar el efecto del dopaje sobre las propiedades eléctricas de estos materiales [44-46]. En sus trabajos queda relatado el procedimiento llevado a cabo para la obtención de materiales de alta densidad, basados en $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{LiHf}_2(\text{PO}_4)_3$ y $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, con la sustitución de M^{4+} por M^{3+} o con la adición de un compuesto de litio. También describieron que las propiedades eléctricas, en el interior del grano, para estos tres compuestos apenas cambian con el dopaje ni con la adición de iones Li^+ y aseguran, por tanto, que la conductividad en estos materiales está controlada fundamentalmente por los límites de grano [43, 44]. Estos autores concluyen que la mejora observada en la conductividad es debida a un incremento en la compactación del polvo, como consecuencia de fases segregadas en los límites de grano. Con dicha afirmación ponían en duda otros trabajos en los que se relacionaba el aumento de la conductividad iónica, con el mayor tamaño de las ventanas estructurales que permiten el movimiento de los iones Li^+ [47]. Posteriormente se ha demostrado que la adición de sales de litio con bajo punto de fusión, tales como Li_3PO_4 , Li_2CO_3 , Li_2O o Li_3BO_3 , aumentan también la facilidad de sinterización de esos materiales [45, 48].

Pero las condiciones óptimas de sinterización van a ser distintas en función de la composición del material y del método de síntesis utilizado para su aislamiento. En un artículo publicado recientemente se describe la obtención de LTP por reacción en estado sólido y su sinterización óptima a 1100°C durante 5h, temperatura a la que se obtiene este compuesto como fase única [49]. Aono y colaboradores también prepararon fases LTP por reacción en estado sólido a 900°C, utilizando alcohol polivinílico (PVA) como aglutinante durante la sinterización. Las condiciones utilizadas en la sinterización de los

compuestos de estequiometría $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, junto con los valores de densidad relativa obtenida, se describen en la Tabla I.1.

Tabla I.1. Condiciones de sinterización y valores de densidad relativa determinadas por Aono y colaboradores en fases $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$.

M = Al	x = 0-0.4	2h	980-1000°C	(x = 0.3; Dens 96%)
M = Cr	x = 0-0.5	2h	1190-1250°C	(x = 0.3; Dens 72%)
M = Fe	x = 0-0.5	2h	1200-1210°C	(x = 0.3; Dens 95%)

En el rango de composiciones analizado, los menores valores de densidad se obtuvieron en las fases de cromo en relación con las de aluminio o de hierro. Los autores explican este hecho como consecuencia de la formación de impurezas en los límites de grano. Afirman que se forman compuestos del tipo $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ cuando el Ti^{4+} se sustituye con metales trivalentes de mayor tamaño (como el Fe^{3+}) y fases amorfas cuando dicha sustitución se realiza con metales de tamaño menor (como el Al^{3+}). Por su parte, la introducción de metales de tamaño similar al del Ti^{4+} (como el Cr^{3+}) no produciría segregación de fases secundarias, observándose por este motivo una menor densidad [42].

El estudio sistemático de especies basadas en LTP deficientes en litio, como $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{0.95}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{0.9}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{0.85}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$, demostró que la reducción del contenido en litio provoca una disminución de la densidad [39]. En un estudio comparativo efectuado al utilizar procesos de SC y HP y relacionado con las propiedades eléctricas y mecánicas del LTP, los mismos autores encontraron valores de densidad y tamaño de grano más elevado en el material procesado por HP, lo que se refleja en un incremento de la conductividad iónica que pasa de $4 \cdot 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ a $2 \cdot 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ [40]. Por el contrario, A. S. Best afirma que la temperatura y el tiempo de sinterización no influyen de manera significativa en la conductividad eléctrica determinada en los límites de grano, aunque sí lo hace la adición de ciertas fases de litio [48]. Utilizando la técnica de RMN, K. Arbi y colaboradores han observado en

compuestos de estequiometría $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ la presencia de cierta cantidad de AlPO_4 cuando $x \geq 0.2$, junto con la existencia de una fase amorfa de litio. Los autores afirman que estas fases conductoras provocan un incremento en la conductividad iónica total del material [50]. A partir de la composición con $x= 0.3$, la proporción de fase amorfa de litio se reduce y cristaliza como $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$, haciendo que disminuya la conductividad. Otros autores sin embargo, sostienen que las fases secundarias, tanto fases cristalinas AlPO_4 , TiP_2O_7 , TiO_2 , como amorfas que precipitan en los límites de grano, no sólo no incrementan la conductividad sino que la disminuyen y que no son necesarias para lograr la densificación de los materiales [38].

Todo lo descrito en este apartado sirve para evidenciar la gran complejidad que presenta la sinterización de los materiales que constituyen el objeto de estudio en este trabajo, ya que son muchas las hipótesis que se han formulado a lo largo de los años.

Desde 1985, algunos artículos científicos han hecho hincapié en la ventaja de trabajar con materiales tipo Nasicon, obtenidos por métodos sol-gel, en el intento de reducir la temperatura de sinterización [51]. Desde entonces, se han publicado numerosos trabajos en los que se estudian distintos métodos de preparación y de sinterización en materiales basados en el LTP, con el objetivo de optimizar sus propiedades eléctricas. La mayoría de ellos hacen alusión a las fases en las que el titanio es sustituido por aluminio, por ser éstas las que presentan mejores propiedades eléctricas. Sin embargo, a día de hoy todavía existe una gran controversia en relación a los factores que determinan las condiciones óptimas de sinterización y el efecto del dopaje en los compuestos basados en el LTP. Estas razones han impulsado el desarrollo de la investigación propuesta, enfocada hacia el estudio comparativo de fases derivadas del LTP, preparadas por sol-gel, pudiéndose analizar las diferencias encontradas a nivel estructural, morfológico y de propiedades eléctricas con la sinterización.

I.5. Estudio de la conductividad iónica por espectroscopía de impedancias

En los conductores iónicos la naturaleza de los portadores hace necesaria la aplicación de una corriente alterna para el estudio de sus propiedades eléctricas. La aplicación de un campo continuo va a provocar que los portadores se muevan hacia los electrodos y se acumulen en ellos ya que, a diferencia de los electrones, los iones no pueden atravesarlos para completar el circuito y el campo en el interior del material decae a cero en periodos de tiempo largos. Los campos alternos que se deben aplicar para el estudio de los conductores iónicos deben ser tales, que permitan a los iones situarse en un régimen de movimiento a largo alcance sin que lleguen a bloquearse en los electrodos.

El principio de medida de la impedancia se basa en la aplicación, sobre la muestra, de un voltaje dependiente del tiempo con una frecuencia angular ω ($U(\omega, t) = U_0 \cos(\omega t)$) y de la medida de la intensidad de corriente, I , de la misma frecuencia pero desfasada un cierto ángulo θ ($I(\omega, t) = I_0 \cos(\omega t - \theta)$).

La impedancia, Z , es por definición una magnitud compleja $Z^* = Z' + jZ''$ solamente real cuando $\theta = 0$ (véase la Figura 1.5) en que se hace independiente de la frecuencia.

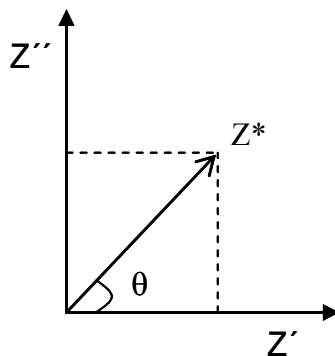


Figura I.5. Representación de la impedancia en el plano complejo.

Existen otras magnitudes relacionadas con la impedancia que resultan útiles para el estudio de las propiedades eléctricas de los conductores iónicos y que se resumen en la Tabla 1.2, en donde C_0 representa la capacidad en el vacío, ω es la frecuencia angular ($\omega = 2\pi f$) y $j = \sqrt{-1}$. Comúnmente, los valores que se encuentran tabulados en la bibliografía son valores de conductividad (σ). Esta magnitud es, salvo por un factor geométrico, equivalente a la admitancia: $\sigma = Y d/S$, siendo d el espesor de la muestra y S la superficie del electrodo.

Tabla I.2. Relación entre las magnitudes complejas básicas derivadas de la impedancia.

		Z^*	Y^*	ϵ^*	M^*
Impedancia	Z^*	Z^*	$1/Y^*$	$1/\epsilon^* j\omega C_0$	$M^*/j\omega C_0$
Admitancia	Y^*	$1/Z^*$	Y^*	$\epsilon^* j\omega C_0$	$j\omega C_0/M^*$
Permitividad	ϵ^*	$1/Z^* j\omega C_0$	$Y^*/j\omega C_0$	ϵ^*	$1/M^*$
Módulo	M^*	$Z^* j\omega C_0$	$j\omega C_0/Y^*$	$1/\epsilon^*$	M^*

La respuesta ideal de un conductor iónico en el que los portadores de carga no interaccionan y se mueven libremente, viene dada por un valor de conductividad eléctrica constante con la frecuencia que se corresponde con la conductividad a largo alcance, conductividad dc o *bulk*. En estas condiciones, tanto M'' como Z'' muestran una función tipo Debye en su comportamiento con la frecuencia (véase Figura I.6) que consiste en un máximo simétrico con pendientes unidad a ambos lados.

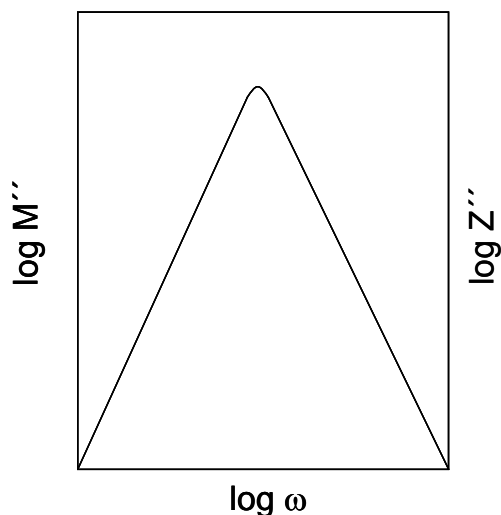


Figura I.6. Dependencia de M'' y de Z'' con la frecuencia en un conductor iónico ideal.

En el caso de los materiales policristalinos, va a existir una perturbación de la red cerca de los límites de grano que afecta de forma considerable a los procesos de transporte, definiéndose así otro valor que contribuye a la conductividad iónica total. También es posible que cerca de los límites de grano las propiedades de transporte estén controladas por una mayor concentración de imperfecciones o impurezas, tal y como ocurre en el caso de materiales dopados de forma heterogénea. La policristalinidad de un material produce, por tanto, una nueva contribución a la impedancia, de forma que esta técnica permite el estudio, de manera independiente, de estas dos regiones.

Si bien es cierto que la espectroscopía de impedancias supone una herramienta muy útil para el análisis de la microestructura eléctrica de los materiales, no hay que olvidar que la microestructura así analizada, no siempre coincide con la microestructura cristalina que se puede observar de forma directa por técnicas de microscopía electrónica, y puede ocurrir, por ejemplo, que las superficies de los granos presenten pequeñas variaciones en su composición, imposibles de detectar por microscopía electrónica, pero que sean responsables de las propiedades eléctricas del material.

En un conductor iónico ideal las funciones de M'' y Z'' vienen dadas por:

$$M'' = \frac{\varepsilon_0}{C} \left[\frac{\omega RC}{1 + (\omega RC)^2} \right] \quad \text{Ecuación. I.2}$$

$$Z'' = R \left[\frac{\omega RC}{1 + (\omega RC)^2} \right] \quad \text{Ecuación. I.3}$$

siendo ε_0 la permitividad eléctrica del vacío con un valor de $8.854 \cdot 10^{-14} \text{ Fcm}^{-1}$.

La frecuencia en el máximo de la función de Debye, ω_p , se puede expresar como:

$$\omega_p = 2\pi f_{\max} = (RC)^{-1} = \tau_p^{-1} \quad \text{Ecuación. I.4}$$

donde $\tau_p = 1/\omega_p$ es el tiempo característico de cada proceso de conducción que separa los regímenes de conducción a largo alcance y los correspondientes a movimientos locales de los iones. De las ecuaciones I.2 a I.4 se pueden extraer los valores de resistencia, R, y capacidad, C según:

$$Z''_{\max} = \frac{R}{2} \quad \text{Ecuación. I.5}$$

$$M''_{\max} = \frac{\varepsilon_0}{2C} \quad \text{Ecuación. I.6}$$

Los espectros de Z'' están dominados por los elementos más resistivos como los límites de grano o los fenómenos de superficie. Los espectros de M'' sin embargo, están fuertemente influenciados por aquellos fenómenos que presentan los mayores valores de capacidad como la conducción en el interior del grano o conducción *bulk*.

Los conductores iónicos reales, no obstante, se alejan del comportamiento tipo Debye y muestran un comportamiento dispersivo que se puede observar fácilmente en la Figura I.7, en donde a partir de una cierta frecuencia, la conductividad deja de ser constante, pudiéndose observar un proceso de dispersión. Este comportamiento es universal ya que los materiales que lo muestran van más allá de los conductores iónicos, abarcando también desde polímeros a semiconductores. Esta ley general fue reconocida por Jonscher que la denominó “respuesta dinámica universal” [52].

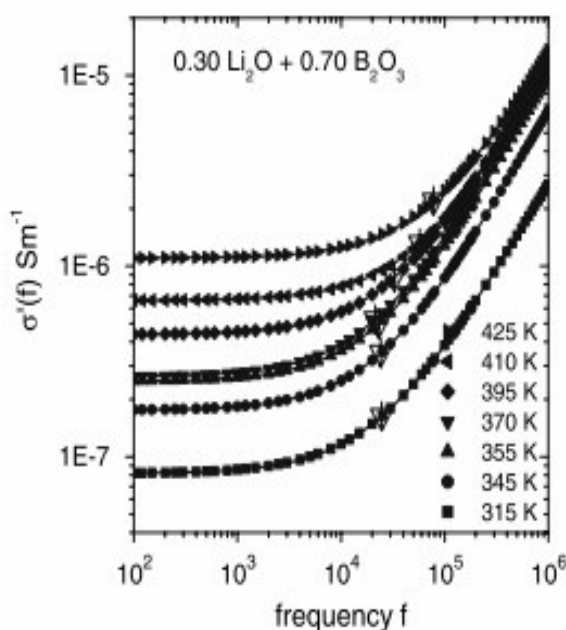


Figura I.7. Variación de la conductividad con la frecuencia a distintas temperaturas en un sistema vítreo de $0.3\text{LiO}_2+0.7\text{B}_2\text{O}_3$ [53].

Se han propuesto dos causas para explicar el motivo por el que los conductores iónicos reales se desvían del comportamiento tipo Debye, ambas son debidas a las interacciones existentes entre los iones, bien como consecuencia de su carga, o bien, como efecto de un desorden estructural [54]. En materiales en los que la concentración de especies móviles es alta, el salto de un ion de una posición a otra, crea desviaciones locales de la electroneutralidad, obstaculizando la posibilidad de que ocurran más saltos. Para recuperar de nuevo la electroneutralidad local, tiene lugar un reordenamiento de los iones (relajación), que corresponde con lo que se conoce como régimen dispersivo

de Jonschen. Algunos autores sostienen que el tiempo que se necesita para restaurar la electroneutralidad se reduce cuando existe, al mismo tiempo, conductividad electrónica [55].

En representaciones logarítmicas la dispersión de la conductividad es generalmente lineal con la frecuencia y se suele representar por medio de la ecuación de Almond-West:

$$\sigma(\omega) = \sigma_0 + A \omega^n \quad \text{Ecuación. I.7}$$

donde el valor de n proporciona una idea del gradiente de la dispersión lineal y $\log A$ es la intersección con el eje de σ para $n = 1$

De esta forma, en un diagrama común de $\log \sigma'$ vs $\log \omega$ (véase Figura I.7) se observa una conductividad constante o plateau a bajas frecuencias que corresponde a la conductividad a largo alcance o *bulk* y dependencias potenciales por encima de una frecuencia de cruce ω_p , que aparecen como líneas rectas. También puede visualizarse cómo la frecuencia que separa ambos regímenes, ω_p , aumenta con la temperatura. Esta dependencia de ω_p con la temperatura permite efectuar la extrapolación de la respuesta característica de una cierta frecuencia situada por encima del límite experimental, a frecuencias que se encuentran en la ventana experimental al disminuir la temperatura.

Entre los materiales conductores de litio de estequiometría $\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_3$, el compuesto de titanio es el que presenta una mayor conductividad iónica debido a la menor interacción Li-O. H. Aono obtuvo un valor de energía de activación para la conductividad iónica en el LTP de 0.30 eV, menor que la que observada en compuestos de análoga estequiometría ($\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$: $E_a = 0.38\text{eV}$, $\text{LiHf}_2(\text{PO}_4)_3$: $E_a = 0.42\text{eV}$). Sin embargo, los valores de conductividad iónica que se han medido en este material no han resultado ser lo suficientemente elevados como para plantear posibles aplicaciones. Este hecho es el que ha incitado a algunos investigadores, a lo largo de los años, a analizar el efecto que sobre la conductividad podía ejercer el dopaje con metales trivalentes para dar lugar a materiales del tipo $\text{Li}_{1+x}\text{M}^{3+}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$.

Como se ha señalado, la conductividad iónica total de los materiales basados en LTP va a estar dominada por la conductividad en las fronteras de grano. Por tanto, es fácil pensar que la mejora que se produce en la conductividad iónica, con la sustitución de titanio por metales trivalentes, pueda estar relacionada con la modificación producida en las características de las fronteras de grano como consecuencia de la densificación o de la segregación de Li^+ u otro tipo de iones. En este sentido, se han publicado numerosos artículos en los que se estudia la naturaleza de las fases segregadas y en los que se ensayan distintos métodos de síntesis que puedan afectar a las propiedades eléctricas de estos materiales. De entre ellos, el compuesto dopado con aluminio con $x = 0.3$ ($\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$) ha sido el más estudiado hasta la fecha por presentar los mayores valores de conductividad [56,57]. Aono y colaboradores prepararon este compuesto con una densidad del 96% y midieron una conductividad en el bulk y en los límites de grano a temperatura ambiente de $3 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ y $9 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ respectivamente. Gromov y colaboradores prepararon también la fase $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ y determinaron un valor de conductividad a temperatura ambiente en el bulk de $1 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ [58], mientras que Best y colaboradores obtuvieron para este mismo compuesto una conductividad en el bulk de $2 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$, aunque el valor determinado para la conductividad en los límites de grano resultó ser mucho menor que la que había encontrado Aono [59]. Estas diferencias condujeron a la formulación de hipótesis que consideraban la relación existente entre la conductividad observada y las características morfológicas (porosidad, tamaño de grano, grado de sinterización) o las condiciones de preparación y procesado.

I. 6. Objetivos generales

Los compuestos de fórmula $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ han sido objeto de numerosos estudios en los que se han propuesto como candidatos para diversas aplicaciones, relacionadas en su mayoría con los valores de la conductividad iónica medida. A pesar de todo, su aplicación presenta ciertos inconvenientes y se necesita, por tanto, de investigaciones exhaustivas que permitan una mejor comprensión tanto de la composición como de la microestructura de estos materiales y de su relación con las propiedades eléctricas.

Teniendo en cuenta las consideraciones expuestas, los objetivos perseguidos en este trabajo han sido los siguientes:

1. La preparación y el estudio de la estabilidad de fases LTP, en las que el titanio se ha sustituido por iones de metales trivalentes de diferentes radios iónicos: ($r(\text{Fe}^{3+}) = 0.645 \text{ \AA}$, $r(\text{Cr}^{3+}) = 0.615 \text{ \AA}$; $r(\text{Ti}^{4+}) = 0.605 \text{ \AA}$ y $r(\text{Al}^{3+}) = 0.535 \text{ \AA}$) mediante la utilización de un método de síntesis de química suave que permita rebajar la temperatura de obtención para minimizar las posibles pérdidas de litio por evaporación y posibilitar, además, la obtención de muestras con tamaño de grano reducido. Debido a que, como se ha señalado en esta introducción, la movilidad iónica se ve favorecida en fases con estructura tipo Nasicon de simetría romboédrica, en el desarrollo de este trabajo todos los esfuerzos se han focalizado en la obtención de fases que adopten la simetría mencionada.

2. La determinación estructural por técnicas de difracción de rayos X y de neutrones que permita la elucidación de la distribución de los átomos de litio en la estructura cristalina en función del contenido del dopante, ya que va a constituir un factor determinante a la hora de interpretar las propiedades eléctricas medidas.

3. El empleo de un proceso de sinterización convencional (SC), equivalente en todas las muestras, con el propósito de analizar posibles diferencias en el mecanismo de sinterización, lo que involucra un análisis previo y posterior de la microestructura y morfología de estas las muestras, y el estudio comparativo de las propiedades eléctricas de las fases preparadas.

4. La utilización de la técnica Spark Plasma Sintering para obtener materiales de alta densidad reduciendo la temperatura y tiempo de tratamiento y el estudio de su posible influencia sobre la conductividad iónica.

I.7. Referencias

- [1] K. Takada en: Electrolytes: Solid Oxide; Encyclopaedia of electrochemical power sources; Academic Press, Ulm, 2009.
- [2] K. Schwarz “Materials Design of Solid Electrolytes” *PNAS* 103 (2006) 3497.
- [3] C. Masquelier “Solid Electrolytes: Li ions on the fast track” *Nature Materials* 10 (2011) 649-650.
- [4] A. D. Robertson, A. R. West y A. G. Ritchie “Review of Crystalline lithium-ion conductors suitable for high temperature battery applications” *Solid State Ionics* 104 (1997) 1-11.
- [5] V. Thangadurai y W. Weppner “Recent progress in solid oxide and lithium ion conducting electrolytes research” *Ionics* 12 (2006) 81-92.
- [6] E. Quartarone y P. Mustarelli “Electrolytes for solid-state lithium rechargeable batteries: recent advances and perspectives” *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 2525-2540.
- [7] A. Manthiram en: Lithium batteries. Science and Technology, Capítulo 1; Springer, Nueva York, 2009.
- [8] P. Knauth “Inorganic solid Li ion conductors: An overview” *Solid State Ionics* 180 (2009) 911-916.
- [9] M. Z. Munshi en: Handbook of Solid State Batteries and Capacitors, Capítulo 5; World scientific Publishing Co., Londres, 1995.
- [10] P. P. Kumar, S. Yashonath “Ionic conduction in the solid state” *J. Chem. Sci.* 118 (2006) 135-154.
- [11] J. T. Kummer, N. Weber, 1966 US Patent 3 458 356.
- [12] J. Goodenough, H. Hong y J. Kafalas “Fast Na⁺-ion transport in skeleton structures” *Mat. Res. Bull.* 11 (1976) 203-220.
- [13] N. Anantharamulu, K. Koteswara Rao, G. Rambabu, B. Vijaya Kumar, V. Radha y M. Vithal “A wide-ranging review on Nasicon type materials” *J. Mat. Sci.* 46 (2011) 2821-2837.
- [14] Y. Inaguma, L. Chen, M. Itoh y T. Nakamura “Candidate Compounds with Perovskite Structure for High Lithium Ionic Conductivity” *Sol. State Ionics* 70-71 (1994) 196-202.

- [15] E. Losilla, S. Bruque, M. A. G. Aranda, L. Moreno-Real, E. Morin y M. Querton “Nasicon to scandium wolframate transition in $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Hf}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (M=Cr, Fe): structure and ionic conductivity” *Solid State Ionics* 112 (1998) 53-62.
- [16] M. Catti, A. Comotti, S. Di Blas y R. M. Ibberson “Extensive lithium disorder in $\text{Li}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ Nasicon by neutron diffraction, and the $\text{Li}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ phase diagram” *J. Mater. Chem.* 14 (2004) 835-839.
- [17] A. K. Kuriakose, T. A. Wheat, A. Ahmad y J. Dirocco “Synthesis, sintering and microstructure of Nasicons” *J. Am. Cer. Soc.* 67 (1984) 179-183.
- [18] M. A. París, A. Martínez-Juarez, J.E. Iglesias y J. M. Rojo “Phase Transition and Ionic Mobility in $\text{LiHf}_2(\text{PO}_4)_3$ with NASICON Structure” *J. Chem. Mater.* 2 (1997) 1430-1436.
- [19] E. Morín, T. Le Mercier y M. Querton “Neutron Powder diffraction data for Low- and high-temperature NASICON phases of $\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_3$ (M= Hf, Sn)” *Powder Diffraction* 14 (1999) 53-50.
- [20] J. E. Iglesias y C. Pecharromán “Room temperature triclinic modification of NASICON-type $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ ” *Solid State Ionics* 112 (1998) 309-318.
- [21] M. Catti, N. Morgante y R. M. Ibberson “Order - Disorder and Mobility of Li^+ in the β' - and β - $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ Ionic Conductors: A Neutron Diffraction Study” *J. Sol. State Chem.* 347 (2000) 340-347.
- [22] S. Wang y S. J. Hwu “A New Series of Mixed-Valence Titanium (III/IV) Phosphates, $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 2$), with NASICON-Related Structure” *Chem. Mater.* 4 (1992) 589-595.
- [23] B. Wang, M. Greenblatt, S. Wang y S. J. Hwu “Ionic Conductivity of $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 2$), with NASICON-Related Structure” *Chem. Mater.* 5 (1993) 23-26.
- [24] A. B. Bikov, A. P. Chirkin, N. L. Demyanets, S. N. Doronin, E. A. Genkina A. K. Ivanov-shitsI. P. Kondratyuk, B. A. Maximov, O. K. Melnikov, L. N. Muradyan, V. I. Simonov y V. A. Timofeeva “Superionic conductors $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ (M=Fe, Sc, Cr): synthesis, structure and electrophysical properties” *Solid State Ionics* 38 (1990) 31-52.

- [25] M. Catti “A Mixed α/β Superstructure in NASICON Ionic Conductors: Neutron Diffraction Study of $\text{Li}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Li}_2\text{FeZr}(\text{PO}_4)_3$ ” *J. Sol. State Chem.* 156 (2001) 305-312.
- [26] S. Patoux, G. Rousse, J. Leriche y C. Masquelier “Crystal structure and lithium insertion properties of orthorhombic $\text{LiTiFe}(\text{PO}_4)_3$ and $\text{LiTiCr}(\text{PO}_4)_3$ ” *Solid State Sciences* 6 (2004) 1113-1120.
- [27] Z. A. Munir, U. Anselmi-Tamburini y M. Ohyanagi, “The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method” *J. Mater. Sci.* 41 (2006) 763-777.
- [28] S. Hui, J. Roller, S. Yick, X. Zhang, C. Decès-Petit, Y. Xie, R. Maric y D. Ghosh “A brief review of the ionic conductivity enhancement for selected oxide electrolytes” *J. Power Sources* 172 (2007) 493-502.
- [29] Z. A. Munir y R. M. German “Generalized model for prediction of periodic trends in activation of sintering of refractory metals” *High Temp. Sci.* 9 (1977) 275.
- [30] U. Anselmi-Tamburini, J. E. Garay, Z. A. Munir, A. Tacca, F. Maglia y G. Spinolo “Spark plasma sintering and characterization of bulk nanostructured fully stabilized zirconia : Part I. Densification studies” *J. Mater. Res.* 19 (2004) 3255-3262.
- [31] S. L. Kang en: Sintering: densification, grain growth and microstructure, Capítulo 1; Elsevier Butterworth-Heinemann, Oxford, 2005.
- [32] P. Dahl, I. Kaus, Z. Zhao, M. Johnsson, M. Nygren, K. Wiik, T. Grande y M. Einarsrud “Densification and properties of zirconia prepared by three different sintering techniques” *Ceramics International* 33 (2007) 1603-1610.
- [33] C. Barry Carter y M. Grant en: Ceramic Materials. Science and Engineering; Springer, Nueva York, 2007.
- [34] W. D. Kingery y H. K. Bowen en: Introduction to ceramics, Capítulo 10; Wiley-Interscience publications, Nueva York, 1976.
- [35] G. Adachi, N. Imanaka, H. Aono “Fast Li^+ conducting ceramics electrolytes” *Adv. Mater.* 8 (1996) 127-135.
- [36] H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka y G. Adachi “The Electrical Properties of Ceramic Electrolytes for $\text{LiM}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3 + y\text{Li}_2\text{O}$, $\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Hf}$, and Zr Systems” *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 1827-1833.

- [37] J. Fu “Superionic Conductivity of glass-ceramics in the system $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ ” *Solid State Ionics* 2738 (1997) 195-200.
- [38] S. Wong, P. J. Newman, A. S. Best, K. N. Nairn, D. R. MacFarlane y M. Forsyth “Towards elucidating microscopic structural changes in Li-ion conductors $\text{Li}_{1+y}\text{Ti}_{2-y}\text{Al}_y[\text{PO}_4]_{(3)}$ and $\text{Li}_{1+y}\text{Ti}_{2-y}\text{Al}_y[\text{PO}_4]_{(3-x)}[\text{MO}_4]_{(x)}$ ($\text{M} = \text{V}$ and Nb): X-ray and Al-27 and P-31 NMR Studies” *J. Mater. Chem.* 8 (1998) 2199-2203.
- [39] J. Wolfenstine, D. Foster, J. Read y J. L. Allen “Rate-controlling species for the sintering of $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ” *J. Power Sources* 182 (2008) 626-629.
- [40] J. Wolfenstine, J. L. Allen, J. Sumner y J. Sakamoto “Electrical and mechanical properties of hot-pressed versus sintered $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ” *Solid State Ionics* 180 (2009) 961-967.
- [41] C. M. Chang, Y. I. Lee, S.-H. Hong, y H.-M. Park “Spark Plasma Sintering of $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ -Based Solid Electrolytes” *J. Am. Cer. Soc.* 88 (2005) 1803-1807.
- [42] H. Aono y E. Sugimoto “Ionic Conductivity of Solid Electrolytes Based on Lithium Titanium Phosphate” *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 1023-1027.
- [43] H. Aono en: Studies on Li^+ ionic conducting solid electrolyte composed of Nasicon-type structure; Tesis Doctoral, Matsuyama, 1994.
- [44] H. Aono y E. Sugimoto “Electrical properties and sinterability of $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ” *Solid State Ionics* 47 (1991) 257-264.
- [45] H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadoka, N. Imanaka y G. Adachi “Ionic conductivity and sinterability of lithium titanium phosphate system” *Solid State Ionics* 41 (1990) 38-42.
- [46] H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka, y G. Adachi, “Ionic conductivity of the lithium titanium phosphate ($\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, $\text{M} = \text{Al}$, Sc , Y and La) systems” *J. Electrochem. Soc.* 136 (1989) 590-591.
- [47] Z. Lin, H. Yu, S. Li y S. Tian “Lithium Ion Conductors based on $\text{LiTi}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ Compound” *Solid State Ionics* 31 (1988) 91-94.
- [48] A. S. Best, K. M. Nairn, P. J. Newman, D. R. MacFarlane, M. Forsyth y M. J. G. Jak “The effect of additives on ceramic materials for lithium solid electrolytes” *J. Aust. Ceramic Soc.* 34 (1998) 236-241.

- [49] R. Ramaraghavulu y S. Buddhudu “Analysis of structural, thermal and dielectric properties of $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ceramic powders” *Ceramics International* 37 (2011) 3651-3656.
- [50] K. Arbi, S. Mandal, J. M. Rojo, y J. Sanz “Dependence of Ionic Conductivity on Composition of Fast Ionic Conductors $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$, $0 \leq x \leq 0.7$. A Parallel NMR and Electric Impedance Study” *Chem Mater.* 20 (2002) 1091-1097.
- [51] O. Bouquin, H. Perthuis y Ph. Colomban “Low-temperature sintering and optimal physical properties: a Challenger-the NASICON ceramics case” *J. Mater. Science Lett.* 4 (1985) 956-959.
- [52] A. K. Jonschen en: Dielectric relaxation in solids; Dielectric Press, Chelsea, 1983.
- [53] R. Murugaraj “Ac conductivity and its scaling behavior in borate and bismuthate glasses” *J. Mat. Sci.* 42 (2007) 10065-10073.
- [54] A. C. Rivera Calzada en: Movilidad iónica en conductores superiónicos: movilidad local, percolación y relajación vibracional; Tesis Doctoral, Madrid, 2003.
- [55] J. Jacas Biendicho en: Impedance characterization of different electrode materials for lithium-ion batteries; Tesis Doctoral, Sheffield, 2010.
- [56] K. M. Narin, M. Forsyth, M. Greville, D. R. MacFarlane y M. E. Smith “Solid State NMR Characterization of Lithium Conducting Ceramics” *Solid State Ionics* 86-88 (1996) 1397-1402.
- [57] M. Forsyth, S. Wong, K. M. Narin, A. S. Best, P. J. Newman y D. R. MacFarlane “NMR Studies of Modified NASICON-like Lithium Conducting Solid Electrolytes” *Solid State Ionics* 124 (1999) 213-219.
- [58] O. G. Gromov, G. B. Kunshina, A. P. Kuzmin y V. T. Kalinnikov “Ionic conductivity of solid electrolytes based on $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ ” *Russian Journal of applied chemistry* 69 (1996) 385.
- [59] A. S. Best, , P. J. Newman, K. M. Nairn, M. Forsyth y D. R. MacFarlane, *Abstract p. C51 in Extended Abstracts 11th International Conference on Solid State Ionics* (1997)

Capítulo II

Síntesis y técnicas de caracterización

II.1. Síntesis sol-gel de los materiales

La terminología sol-gel se utiliza para designar a una amplia variedad de procesos en los que se forma una fase sólida por gelificación de una suspensión coloidal que se denomina *sol*. El secado del gel da lugar a un estado de xerogel, aerogel, sonogel, criogel o vapogel, dependiendo del método de secado, a partir del cual se puede llegar a un material cristalino por aplicación de un determinado tratamiento térmico [1-3].

La utilización de los procesos sol-gel para la preparación de materiales ofrece una serie de ventajas frente a los métodos de síntesis tradicionales, entre las que se pueden citar:

- La existencia de una mayor homogeneidad en los productos de partida.
- El uso de temperaturas relativamente bajas, permitiendo el ahorro de energía y minimizando pérdidas por evaporación.

- La posibilidad de obtener materiales policristalinos con tamaño de partícula pequeño.
- El aislamiento de composiciones que no son accesibles mediante los métodos de síntesis convencionales.
- La obtención de productos especiales como pueden ser capas delgadas, fibras o recubrimientos.

No obstante, la utilización de procesos sol-gel también presenta desventajas relacionadas con:

- El alto coste de los materiales de partida.
- El alto nivel de contracción durante el proceso.
- La presencia de finos poros residuales.
- La existencia de restos orgánicos.

En 1967 Maggio P. Pechini desarrolló una ruta de síntesis para preparar titanatos y niobatos a través de resinas intermedias [4]. Este proceso aprovecha la capacidad de ciertos ácidos débiles como el ácido cítrico, para formar quelatos con distintos cationes. Una vez formados los quelatos, éstos pueden reaccionar por poliesterificación de los grupos carboxílicos del ácido con los grupos alcohólicos de un polihidroxialcohol, como puede ser el etilenglicol, para formar una red polimérica. El incremento de la temperatura de calentamiento hasta 140-200°C favorece la polimerización, obteniéndose así un gel viscoso cuya descomposición térmica permite aislar el material en el estado de polvo. Este precursor, mediante un tratamiento térmico específico, permite obtener la fase deseada [3].

La ventaja fundamental que este método de síntesis ofrece es que la complejación de cationes metálicos y la posterior formación de una red polimérica, van a reducir la segregación fases no deseadas, permitiendo la obtención de materiales de composición homogénea. El método va a posibilitar, asimismo, el control de la viscosidad y del peso molecular del polímero mediante la variación en peso de los componentes iniciales, el tiempo y la temperatura de polimerización, de manera que su

uso posibilita, en última instancia, el control de la microestructura resultante en el material [5].

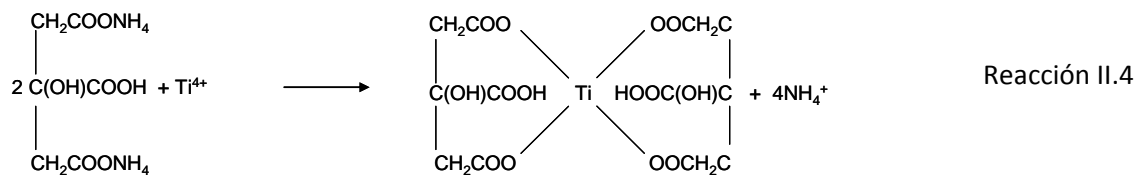
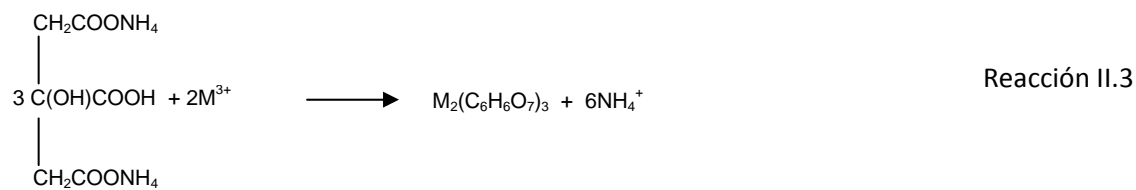
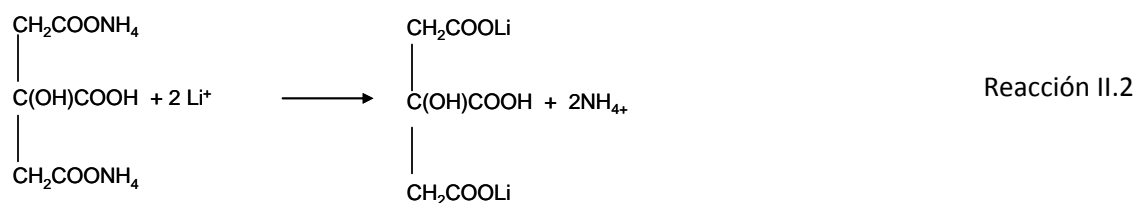
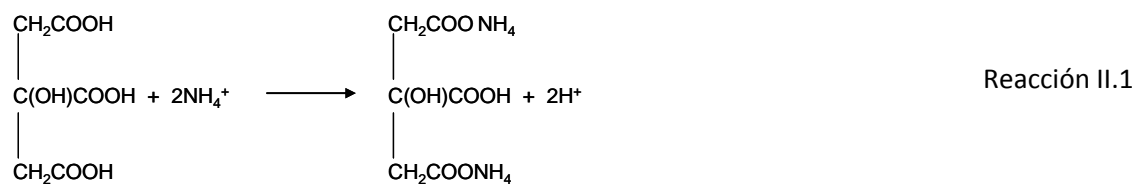
El primer documento en el que se alude al uso de los procesos sol-gel se atribuye a J. Ebelmen, científico francés que describió en 1846 la síntesis de silicatos a partir del precursor tetraoxosilano (TEOS) [6]. En 1885, otro científico francés, A. Ditte, describió un proceso sol-gel para la formación de pentóxido de vanadio [7]. No obstante, los conceptos modernos de la ciencia que hacen referencia a procesos sol-gel se han ido adoptando durante las últimas décadas. En un principio, los científicos se interesaron por las propiedades ópticas de la sílica, zircona y óxidos transparentes. Desde 1980, esta tecnología se hizo atractiva también para la comunidad electroquímica. En un primer momento el interés se centró en la utilización de la tecnología sol-gel como método para mezclar íntimamente distintos óxidos metálicos y producir, de ese modo, materiales cristalinos [8]. En diversas ocasiones se observó que los xerogeles obtenidos podían sinterizarse a temperaturas menores comparadas con las empleadas en los materiales obtenidos por los métodos convencionales de síntesis, hecho que motivó la preparación de compuestos tipo Nasicon por sol-gel, proceso que fue descrito por primera vez por Quan y colaboradores en 1980 [9]. Desde entonces, el uso de la química sol-gel para la fabricación de materiales tipo Nasicón ha continuado atrayendo la atención de los científicos, ya que los métodos convencionales de molienda producen impurezas indeseadas y variaciones en la composición de los compuestos finales. Por otro lado, los métodos de coprecipitación producen también la segregación de impurezas a alta temperatura. En este sentido, los procesos sol-gel pueden dar lugar a materiales de alta pureza al permitir el empleo de temperaturas de sinterización relativamente bajas ($<1100^{\circ}\text{C}$) [8].

En este trabajo se ha utilizado el método Pechini modificado para la preparación de muestras de composición $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ con $\text{M} = \text{Cr}, \text{Al}, \text{Fe}$ y $0 \leq x \leq 1$ en forma de polvo. Para proceder a tal fin se han usado los siguientes reactivos: isopropóxido de titanio, $\text{TiC}_8\text{H}_{24}\text{O}_4$ ($\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$); $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$; Li_2NO_3 y $\text{M}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Al}$ o Fe). También se utilizó ácido cítrico (AC), $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, como agente complejante y etilenglicol (EG), $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, para formar una red polimérica. Teniendo en cuenta los moles ácido

cítrico [AC], los moles de los cationes metálicos [METAL] = (Li + M + Ti), y los moles de etilenglicol [EG], se definen las proporciones $[AC]/[METAL] = C_M$ y $[EG]/[AC] = C_E$ que van a determinar la microestructura final del material. C_M describe el grado de formación de los quelatos metálicos, de forma que si la proporción C_M es baja ($C_M < 1$), se producirá la precipitación de sales metálicas al no existir en la disolución moléculas orgánicas suficientes para complejar los metales. Por otra parte, si la proporción C_M es muy grande, será más sencillo complejar los metales, aunque la cantidad de materia orgánica a destruir será mayor. La proporción C_E describe el grado con el que se produce la esterificación entre el agente quelatante y el etilenglicol y por lo tanto, la formación de la red polimérica que reduce la segregación de fases durante el proceso de calcinación a alta temperatura. Además, la proporción C_E afecta a la morfología de las partículas en el polvo final [10, 12] Teniendo en cuenta estas consideraciones y tras un estudio preliminar, se decidió fijar las proporciones C_M y C_E de forma respectiva a 4 y a 2 [13].

Se prepararon en primer lugar disoluciones acuosas de ácido cítrico (AC) a las que se añadió la cantidad suficiente de NH_3 para llevar la mezcla a un pH de 8, lo que facilita la ionización de los grupos carboxilato del ácido cítrico y la posterior formación de los complejos metálicos (reacciones 1-4) [10]. La utilización de un pH básico favorece, además, la obtención de fases puras de la estequiometría considerada [11].

Sobre las disoluciones resultantes se adicionó la cantidad adecuada de $Ti(OPr^i)_4$, manteniendo la mezcla bajo agitación con calentamiento suave durante varias horas. A continuación, se fueron añadiendo los restantes reactivos previamente disueltos en agua y las mezclas fueron homogeneizadas durante una hora. Transcurrido ese tiempo se adicionó la cantidad adecuada de etilenglicol (EG) y se incrementó la temperatura hasta $140^\circ C$ para promover la esterificación entre el AC y el EG, de esta manera las disoluciones fueron volviéndose viscosas. Estas se dejaron envejecer a temperatura ambiente y posteriormente se calcinaron en estufa a $180^\circ C$ para obtener el gel seco. La Figura II.1 muestra, a modo de ejemplo, los análisis termogravimétrico (ATG) y termodiferencial (ATD) realizados sobre un gel seco de composición $Li_{1.2}Cr_{0.2}Ti_{1.8}(PO_4)_3$.



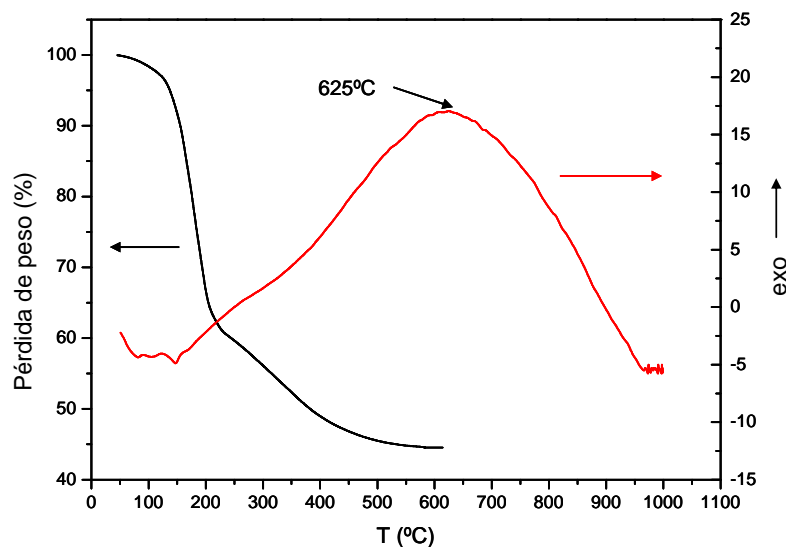


Figura II.1. Análisis termogravimétrico y termodiferencial realizados sobre un gel seco de composición $\text{Li}_{1.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Ti}_{1.8}(\text{PO}_4)_3$.

En esta Figura se observa una pérdida de peso del 50% entre 150 y 400°C que puede ser atribuida a la descomposición de la red polimérica en CO_2 y H_2O . El pico exotérmico que aparece a 625°C en la curva de ATD puede estar relacionado con la formación de una fase cristalina. Sobre la base de estos resultados, se decidió someter todos los geles a un tratamiento térmico a 400°C durante 12 h y de esa forma se obtuvieron correspondientes polvos precursores amorfos. Finalmente, estos polvos precursores fueron tratados a 750°C durante 4 horas para obtener fases cristalinas de composición $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ con $\text{M} = \text{Al}, \text{Cr} \text{ y } \text{Fe}$ y $0 \leq x \leq 1$. La caracterización estructural y microestructural de los materiales así preparados queda descrita en el capítulo siguiente de esta memoria.

El análisis del comportamiento eléctrico de las fases obtenidas hizo necesaria la previa sinterización del polvo, proceso que se llevó a cabo empleando dos procesos distintos. En primer lugar se realizó una sinterización convencional (SC) consistente en el prensado en frío de pastillas de 13mm de diámetro y en el posterior tratamiento a 1000°C durante 12 horas. Tras la caracterización de estos materiales y el estudio de sus propiedades eléctricas y con el objetivo de obtener materiales completamente densos, se

eligieron cuatro composiciones distintas sobre las que realizar la sinterización por Spark Plasma Sintering (SPS).

Conviene señalar que en el intento de facilitar la lectura de esta memoria, se ha utilizado la nomenclatura LTP para designar al compuesto $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, mientras que en las fases en las que el titanio es sustituido por un metal trivalente, de composición nominal $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ con $\text{M} = \text{Al}$, Cr y Fe y $0 \leq x \leq 1$, se han nombrado como LCTP ($\text{M} = \text{Cr}$), LATP ($\text{M} = \text{Al}$) y LFTP ($\text{M} = \text{Fe}$) seguido de un número que indica el valor de x . Cuando se hace referencia a las muestras sinterizadas por sinterización convencional se añade SC al final y SPS en las procesadas por Spark Plasma Sintering.

II.2. Técnicas de caracterización

II.2.1. Análisis químico por ICP-OES

El análisis químico de los materiales estudiados se ha realizado por Espectroscopía Atómica de Emisión con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-AES), utilizando un analizador Perkin Elmer Optima 3300 DV situado en el *C.A.I. de técnicas geológicas* de la Universidad Complutense. El empleo de esta técnica hace posible la determinación cuantitativa de la mayoría de los elementos de la Tabla periódica hasta niveles traza y ultratrazas. Para proceder a efectuar el análisis la muestra, en forma líquida, es transportada por medio de una bomba peristáltica hasta el sistema nebulizador donde es transformada en aerosol gracias a la acción de argón gaseoso. Dicho aerosol es conducido a la zona de ionización que consiste en un plasma que se genera al someter un flujo de gas argón a la acción de un campo magnético oscilante, inducido por una corriente de alta frecuencia. En el interior del plasma se pueden llegar a alcanzar temperaturas de hasta 8000 K. En estas condiciones, los átomos presentes en la muestra son ionizados/excitados y, al volver a su estado fundamental, estos iones o átomos excitados emiten radiaciones de una longitud de onda que es característica de

cada elemento. Dicha radiación pasa a través de un sistema óptico que separa la radiación en función de su longitud onda. A continuación, un detector mide la intensidad de cada una de estas señales, relacionándolas con la concentración de cada elemento en la muestra por comparativa con una disolución patrón de los mismos elementos.

La puesta en disolución de las muestras constituye la primera etapa de un estudio analítico. El éxito de un procedimiento de ataque depende no sólo de la naturaleza del material sino también de su procesamiento (método de síntesis, temperaturas de calcinación o sinterización, etc.) y de su forma de presentación (polvo submicrónico, material compacto, etc.). Por tanto, en ocasiones será necesario someter las muestras a ataques en condiciones muy extremas de temperatura, tiempo y concentración de reactivos [14].

Los materiales analizados en este trabajo presentados en forma de polvo fueron sometidos a un tratamiento de digestión ácida en ácido nítrico con unas gotas de ácido fluorhídrico, éste último ayuda a complejar los metales. Los análisis químicos se realizaron en algunas de las muestras de estequiometría $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ con $\text{M} = \text{Cr}, \text{Al}, \text{Fe}$ preparadas por el método Pechini a 750°C . En el caso de las composiciones LTP y LAPT04, los análisis químicos fueron efectuados antes y después de haber sometido al polvo al correspondiente tratamiento de sinterización convencional a 1000°C , con el propósito de analizar la posible pérdida de litio durante el tratamiento a alta temperatura. Este fenómeno también fue analizado en la muestra de composición LCTP03 sinterizada por Spark Plasma Sintering. Los análisis se realizaron por duplicado o triplicado dependiendo de la cantidad de muestra disponible y los resultados se presentan en la Tabla II.1.

Tabla II.1. Porcentaje de los elementos químicos encontrados en las muestras analizadas por ICP-AES junto con la relación esperada.

LTP	% Li	% P	% Ti	
Polvo obtenido a 750°C	1.3±0.1	23±1	22±1	
Polvo sometido a una SC	1.5±0.1	23±1	21±1	
Estequiometría	1.8	24.7	24.0	
LATP005	% Li	% P	% Ti	% Al
Polvo obtenido a 750°C	1.86±0.09	23±1	25±1	0.33±0.02
Estequiometría	1.9	24.0	24.3	0.3
LCTP005	% Li	% P	% Ti	% Cr
Polvo obtenido a 750°C	1.73±0.09	23±1	26±1	0.64±0.03
Estequiometría	1.9	23.9	24.2	0.7
LFTP005	% Li	% P	% Ti	% Fe
Polvo obtenido a 750°C	1.66±0.08	21±1	22±1	0.67±0.03
Estequiometría	1.9	23.9	24.0	0.7
LATP04	% Li	% P	% Ti	% Al
Polvo obtenido a 750°C	1.8±0.1	23±1	18±1	2.40±0.01
Polvo sometido a una SC	2.0±0.1	23±1	17±1	2.39±0.01
Estequiometría	2.5	24.3	20.0	2.8
LCTP03	% Li	% P	% Ti	% Cr
Polvo obtenido a 750°C	1.9±0.2	22±1	19±1	4.0±0.1
Polvo sometido a SPS	1.8±0.2	21±1	19±1	3.9±0.1
Estequiometría	2.3	23.8	20.8	4.0

En general, se observa una buena concordancia entre el porcentaje de cada elemento químico determinado en los análisis y el calculado a partir de la composición nominal $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$. La principal problemática, en relación a los resultados obtenidos, se ha encontrado a la hora de disolver el aluminio y el titanio en las muestras y en algunos casos ha conducido a composiciones que resultan deficientes en esos elementos, lo que ha hecho necesario repetir varias veces los procesos de digestión. Los valores obtenidos para el litio son en algunos casos inferiores a los esperados. Los análisis realizados han servido para verificar la concentración de Al, Cr, Fe, Ti y P en

las muestras, pero en el caso del litio, la obtención de proporciones inferiores en las determinaciones efectuadas, parece poner en duda que el método de síntesis empleado evite en su totalidad la pérdida de este elemento por evaporación. Sin embargo, es necesario resaltar que en los análisis realizados sobre las muestras sinterizadas, tanto por SC como por SPS, no se observa variación en el contenido de litio. Este hecho, puede hacer suponer que, puesto que la concentración se mantiene constante con el tratamiento térmico a alta temperatura, las diferencias observadas en la proporción de litio con respecto a la composición nominal sean debidas, más que al tratamiento térmico de síntesis, a la posible hidratación del reactivo LiNO_3 utilizado ya que, como se pudo observar durante las preparaciones, este reactivo presenta una gran tendencia a hidratarse.

II.2.2. Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X (DRX) se utiliza en la investigación desarrollada como técnica de caracterización estructural al permitir el conocimiento de la estructura cristalina *media* de los materiales. El registro de los datos de difracción de rayos X de polvo se realizó en el *C.A.I. de difracción de rayos X* de la Universidad Complutense. Como primer paso, se realizaron medidas rutinarias a temperatura ambiente en un equipo Siemens D5000, operando en un rango de 2θ comprendido entre 10° y 60° . Estas medidas rápidas se efectuaron de manera sistemática con el fin de identificar las fases cristalinas presentes en cada muestra. Para una recogida de datos más precisa que permitiera extraer información cristalográfica, se utilizó un difractómetro Philips X'Pert PRO Alpha 1 equipado con un monocromador de Ge que emplea la radiación $K_{\alpha 1}$ del Cu ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) y un detector X'Celerator. Los difractogramas se registraron en el rango de 2θ comprendido entre 10 - 120° , con un tamaño de paso de 0.0334° y un tiempo de conteo de 350 s en cada paso. Dependiendo de la cantidad de muestra disponible en cada caso, se utilizaron portamuestras circulares de 8 mm con carga superior o portamuestras de silicio de fondo cero.

Para la recogida de datos de DRX al incrementar la temperatura se utilizó un difractómetro Panalytical modelo X'Pert PRO con goniómetro vertical θ - θ , tubo de Cu, filtro β de Ni y detector rápido X'Celerator. La cámara de alta temperatura utilizada fue el modelo HTK2000 de Anton Paar con filamento de Pt que trabaja en aire cerrado. La muestra fue fijada al portamuestras con etanol y los datos fueron registraos en el intervalo de 2θ comprendido entre 10 y 120° , con un tamaño de paso de 0.0334° y un tiempo de contaje de 200 s.

El análisis de los datos recogidos se llevó a cabo por el método Rietveld utilizando el paquete de programas FullProf [15]. Los puntos del fondo fueron elegidos de forma manual en zonas ausentes de máximos de difracción para posteriormente ser refinados. El perfil de los máximos se describió con una función tipo Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt, convolucionada con una función de divergencia axial asimétrica [16]

II.2.3. Difracción de neutrones (DN)

Debido a la distinta naturaleza de los neutrones, es posible obtener información estructural complementaria a la que se obtiene mediante el empleo de la técnica de difracción de rayos X. Los neutrones al ser partículas sin carga no son dispersados por la envolvente electrónica de los átomos y son además mucho más penetrantes que los rayos X o los electrones; por estas razones, la difracción de neutrones (DN) permite la determinación en la estructura de átomos ligeros como el oxígeno y el litio. En el desarrollo de este trabajo se realizaron medidas de difracción de neutrones de polvo, a distintas temperaturas, en muestras sintetizadas de estequiometría $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$. Los equipos de alta resolución utilizados fueron el HRPT del Paul Scherrer Institut (PSI) en Suiza [17] y el E9 del Helmholtz Zentrum Berlín (HZB) en Alemania [18]. Para efectuar los experimentos de difracción se usaron aproximadamente 3g de muestra que fueron introducidos en un portamuestras de vanadio de 6 mm de diámetro. En el equipo HRPT los datos de difracción se recogieron en un rango de 2θ comprendido entre 4 y 165° con un tamaño de paso de 0.05° y una longitud de onda de 1.494 \AA ,

mientras que en el equipo E9 las medidas se registraron en un rango de 2θ entre -9 y 142° , con un tamaño de paso de 0.07° y una longitud de onda de 1.799 \AA . Los datos de difracción de neutrones obtenidos fueron analizados por el método Rietveld en paralelo con los datos de difracción de rayos X.

II.2.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Para proceder al análisis de la morfología y del tamaño de partícula de los materiales estudiados, se ha utilizado un microscopio electrónico de barrido (SEM) modelo JSM-6335F FEG que se encuentra instalado en el *Centro Nacional de Microscopía Electrónica*. Este microscopio está equipado con un detector de electrones retrodispersados modelo X-Max de 80mm^2 por EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) que permite realizar análisis elementales cualitativos, por dispersión de energía en distintas zonas de las muestras. La determinación del tamaño de partícula de las muestras se realizó tras medir un mínimo de 100 partículas en las correspondientes micrografías con la ayuda del software ImageTool versión 3.0 desarrollado por la Universidad de Texas UTHSCSA.

II.2.5. Espectroscopia de impedancias (EI)

La Espectroscopia de Impedancias (EI) o Espectroscopia Dieléctrica es una técnica que permite separar las diferentes contribuciones a la respuesta de impedancia de un material, por medio de la medida en un amplio intervalo de frecuencias. A muy bajas frecuencias, en las que todos los procesos de conducción contribuyen a la impedancia, el valor total de ésta corresponde a la suma de todos los procesos. A medida que la frecuencia de excitación aumenta, los procesos de conducción más lentos no son capaces de seguir al campo y, por tanto, dejan de contribuir al valor total de la impedancia [19]. De esta forma, por EI se puede estudiar la dinámica de cargas móviles en el interior de los granos o *bulk* y en las regiones interfaciales (fronteras de grano, interfase material-electrodo).

Para las medidas realizadas en este trabajo se ha utilizado un analizador de impedancias New Alpha Analyzer de Novocontrol, integrado en el espectrómetro BDS80 de la misma firma, con control de temperatura automatizada que se encuentra situado en el *Departamento de Física Aplicada III* de la Universidad Complutense. La respuesta de las muestras se registró en un rango de frecuencias de $10^{-2} - 10^7$ Hz y a temperaturas de entre -150 y 250°C con una incertidumbre de $\pm 0.1^\circ\text{C}$. Durante las medidas, las muestras se mantuvieron bajo flujo de N_2 para asegurar una atmósfera inerte en la que no se produzcan reacciones superficiales. Para depositar los electrodos se utilizó pintura de plata (Silver conductive paint RS 186-3600).

II.3. Referencias

- [1] M.C. Carbajo Moreno en: Materiales porosos periódicos moldeados con partículas poliméricas; Tesis Doctoral, Madrid, 2004
- [2] John D. Wright y Nico A.J.M. Sommerdijk en: Sol-Gel Materials: Chemistry and Applications, Taylor and Francis Books, 2001
- [3] Ph. Colomban “Gel technology in cermamics, glass-ceramics and ceramic-ceramic composites” *Ceramics International* 15 (1989) 23-50.
- [4] M. P. Pechini (1967) US Patent No. 3.330.697.
- [5] C. R. Mariappan, C. Galven, M.-P. Crosnier-Lopez, F. Le Berre y Bohnke “Synthesis of nanostructured $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ powder by a Pechini-type polymerizable complex method” *J. Sol. State Chem.* 179 (2006) 450-456.
- [6] C. J. Brinker “Hydrolysis and condensation of silicates: effects on structure” *Journal of Non-crystalline solids* 100 (1988) 31-50.
- [7] Y. Wang y G. Cao “Synthesis and enhanced intercalation properties of nanostructures vanadium oxides” *Chem. Mater.* 18 (2006) 2787-2804.
- [8] O. Lev, Z. Wu, S. Bharathi, V. Glezer, A. Modestov, J. Gun, L. Rabinovich y S. Sampath “Sol-Gel Materials in Electrochemistry” *Chem. Mater.* 9 (1997) 2354-2375.
- [9] D. H. Quan, T. A. Wheat y A. Nesbitt “Synthesis, characterization and fabrication of $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ ” *Mater. Res. Bull.* 15 (1980) 1533-1539.
- [10] X. Xu, Z. Wen, J. Wu y X. Yang “Preparation and electrical properties of Nasicon-type structured $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ glass-ceramic by the citric acid-assisted sol-gel method” *Solid State Ionics* 178 (2007) 29-34.
- [11] Z. Wen, X. Xu y J. Li “Preparation, microstructure and electrical properties of $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ nanoceramics” *J. Electroceram.* 22 (2009) 342-345.
- [12] M. Galceran, M. C. Pujol, M. Aguiló y F. Diaz “Sol-gel modified Pechini method for obtaining nanocrystalline $\text{KRE}(\text{WO}_4)_2$ (RE = Gd and Yb)” *J. Sol-Gel Sci Techn.* 42 (2007) 79-88.
- [13] J. Isasi Marín y M. Pérez Estébanez “Efecto que ejerce el método de preparación sobre la microestructura del ortofosfato de litio y titanio” *Reduca* 1 (2009) 1-14.

- [14] A. Montaser y D. Golightly “Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry” *The chemical educator* 2 (1997) 1-19.
- [15] J. Rodríguez-Carvajal y T. Roisnel (1999); FullProf, WinPLOTTR and accompanying programs en [http:// www-llb.cea.fr/fullweb/powder.htmf](http://www-llb.cea.fr/fullweb/powder.htmf).
- [16] L. W. Finger, D. E. Cox y A. P. Jephcoat “A correction for powder diffraction Peak asymmetry due to axial divergente” *J. App. Cryst.* 27 (1994) 892-900.
- [17] P. Fischer, G. Frey, M. Koch, M. Könnicke, V. Pomjakushin, J. Schefer, R. Thut, N. Schlumpf, R. Bürge, U. Greuter, S. Bondt y E. Berruyer “High-resolution powder diffractometer HRPT for thermal neutrons at SINQ” *Phys. B: condens. matter* 276 (2000) 146–147.
- [18] D. M. Többsen, N. Stüßer, K. Knorr, H. M. Mayer y G. Lampert “E9: The new high-resolution neutron powder diffractometer at the Berlin Neutron Scattering Center”. *Materials Science Forum* 378-381 (2001) 288-293.
- [19] R. Valenzuela “Caracterización de materiales por espectroscopía de impedancias” *Revista Cubana de Física* 19 (2002) 81-84.

Capítulo III

Caracterización estructural y microestructural

III.1. Caracterización estructural por DRX

Se han caracterizado por DRX las muestras de polvo obtenidas por el método Pechini, con el fin de establecer los rangos de composición en los que se puede aislar como fase pura la estructura tipo Nasicon de simetría romboédrica y grupo espacial $R\bar{3}c$.

III.1.1. Sistema $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$

La Figura III.1 muestra los diagramas de DRX recogidos a temperatura ambiente de muestras LATP, de composición $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, con $0 \leq x \leq 1$, que han sido preparadas por el método Pechini a 750°C.

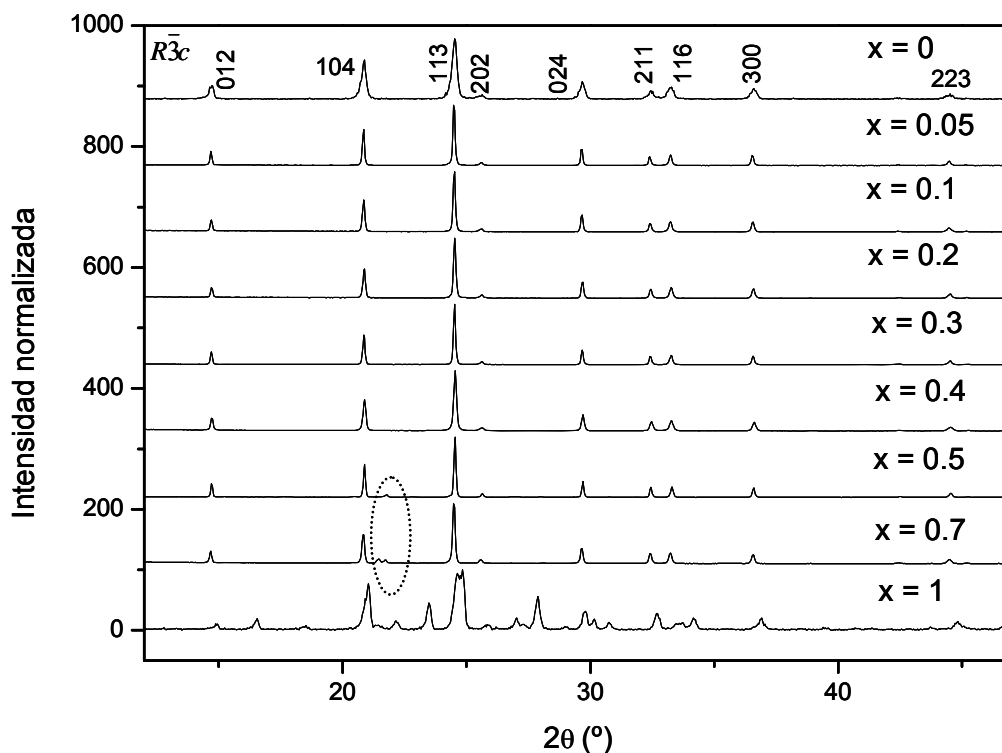


Figura III.1. Diagramas de DRX de polvo recogidos a temperatura ambiente de muestras LATP.

El análisis de los datos de DRX de la Figura III.1 muestra que para valores de $x \leq 0.4$ todas las reflexiones se pueden indexar en base a una simetría romboédrica de grupo espacial $R\bar{3}c$, compatible con la estructura tipo Nasicon descrita en la introducción de esta memoria. Para valores de x comprendidos entre 0.5 y 0.7, los difractogramas muestran algunos máximos adicionales de baja intensidad alrededor de $2\theta = 22^\circ$ que indican la incipiente presencia de otras fases. La muestra de composición $x=1$ presenta, sin embargo, un perfil de DRX correspondiente a una fase de menor simetría, como lo demuestra el mayor número de máximos de difracción.

Como ya se ha señalado, el rango de composición en el que se obtienen compuestos tipo Nasicon como fases únicas depende de la temperatura y del método de síntesis. Aono y colaboradores aislaron fases puras de grupo espacial $R\bar{3}c$ para valores de $x \leq 0.4$, cuando éstas se preparaban por reacción en estado sólido a 1300°C [1]. Por su parte, K. Arbi y colaboradores consiguieron fases puras, únicamente cuando $x \leq 0.2$, al prepararlas a 950°C [2]. Para muestras de composiciones que involucren un mayor

grado de sustitución, se ha descrito igualmente la aparición de distintas fases secundarias del tipo AlPO_4 , Li_3PO_4 , $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$, TiP_2O_7 o TiO_2 [3-6].

Los máximos de difracción existentes en el entorno de $2\theta=22^\circ$, que se resaltan en la Figura III.1, correspondientes a diagramas de muestras con $x = 0.5$ y 0.7 , se atribuyeron a la presencia de una fase ortorrómbica de composición AlPO_4 y grupo espacial C222_1 [PDF: 00-050-0303]. Con el objeto de estudiar la estabilidad de esta fase con la temperatura se llevaron a cabo diferentes tratamientos térmicos y los perfiles de DRX obtenidos se muestran en la Figura III.2.

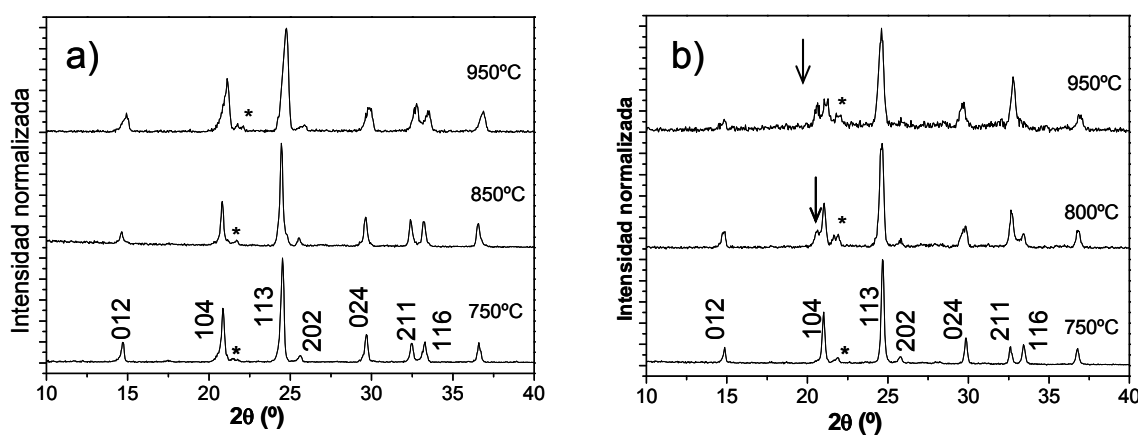
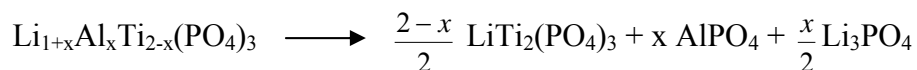


Figura III.2. Diagramas de DRX normalizados de muestras LATP05 (a) y LATP07 (b), tratadas durante 4h a distintas temperaturas. Se señala con asterisco el máximo debido a la fase AlPO_4 de simetría ortorrómbica y con flecha, el máximo asignable a otra fase AlPO_4 de simetría monoclinica.

En el difractograma de la muestra LATP05 se observan a 950°C máximos de difracción ensanchados de la fase Nasicon y un máximo atribuible a una fase AlPO_4 de simetría ortorrómbica. Dicho ensanchamiento puede estar relacionado con la existencia de un pequeño tamaño de dominio cristalino o con la presencia de cierto grado de deformación en la estructura [7]. Puesto que no es de esperar que el tratamiento térmico a alta temperatura vaya a producir una disminución del tamaño de cristal, el ensanchamiento observado puede ser explicado considerando la existencia de cierto

grado de deformación en la estructura, a consecuencia de la segregación de la fase AlPO_4 , cuya formación ocurre conforme a la reacción:



Pero en los difractogramas de la Figura III.2 no se observa ninguna reflexión correspondiente a la fase Li_3PO_4 , lo que hace suponer que a 950°C ésta última se encuentra como una fase amorfa.

En el caso de la muestra con $x = 0.7$ (Figura III.2b), al aumentar la temperatura a 800°C se observa, además, la aparición de un nuevo máximo alrededor de la reflexión correspondiente al plano (104), señalado con una flecha en la Figura, y que se ha podido asignar a una fase monoclinica del AlPO_4 de grupo espacial Pc [PDF: 00-051-1674].

En la mayoría de los trabajos publicados en los que se describe la síntesis de fases LATP, se ha observado la segregación de fases de composición AlPO_4 con el incremento de la temperatura [8, 9]. El compuesto AlPO_4 posee una estructura derivada del cuarzo, SiO_2 , obtenida al sustituir la mitad de los átomos de silicio por aluminio y la otra mitad por fósforo. Esta estructura está formada por dos tipos de tetraedros: $[\text{AlO}_4]$ y $[\text{PO}_4]$ [10]. Al igual que el cuarzo, el compuesto AlPO_4 posee una gran variedad de polimorfos y de estructuras con intercrecimiento [11], de manera que no resulta fácil elucidar por DRX el polimorfo o la mezcla de ellos que se segrega. Un estudio exhaustivo de la conformación atómica de fases de AlPO_4 que puedan segregarse en las preparaciones realizadas, escapa, sin duda, a los objetivos de este trabajo.

Haciendo de nuevo alusión al diagrama de difracción de rayos X obtenido a temperatura ambiente de la muestra con $x=1$, las reflexiones observadas en la Figura III.1 puede indexarse en base al grupo espacial Pcan [PDF: 01-080-2457] que se corresponde con el de la fase III descrita en la introducción de esta memoria. En esta fase los máximos de difracción se encuentran ligeramente desplazados hacia valores de 2θ mayores, proporcionando valores de parámetros de celda inferiores en buen acuerdo con la sustitución que se produce de titanio por aluminio. Sin embargo, no resulta fácil

discernir entre si se adopta esta fase o la fase de baja temperatura de grupo espacial $P2_1/n$, ya que ambas poseen unos parámetros estructurales muy similares, pudiendo incluso describirse esta última como pseudo-ortorrómbica ($\gamma = 90.5$) [12]. A efectos de comparación, en la Figura III.3 se muestran los perfiles de DRX teóricos correspondientes a los grupos espaciales $P2_1/n$ y P_{can} . Las diferencias fundamentales entre ambos perfiles de difracción se observan, por una parte, en la presencia de máximos desdoblados en la fase de simetría monoclinica que corresponden a reflexiones del tipo hkl y $-hkl$ y, por otra parte, en la existencia de un máximo de baja intensidad, resaltado en la Figura III.3, correspondiente a los planos $0kl$ con $l = 2n+1$ ($2\theta = 34.6^\circ$) que en el grupo espacial P_{can} está extinguido por la presencia de un plano c perpendicular al eje a . En el diagrama de difracción de la muestra con $x = 1$ (véase Figura III.1) no se distingue el máximo ya que, aunque exista, queda enmascarado con el fondo.

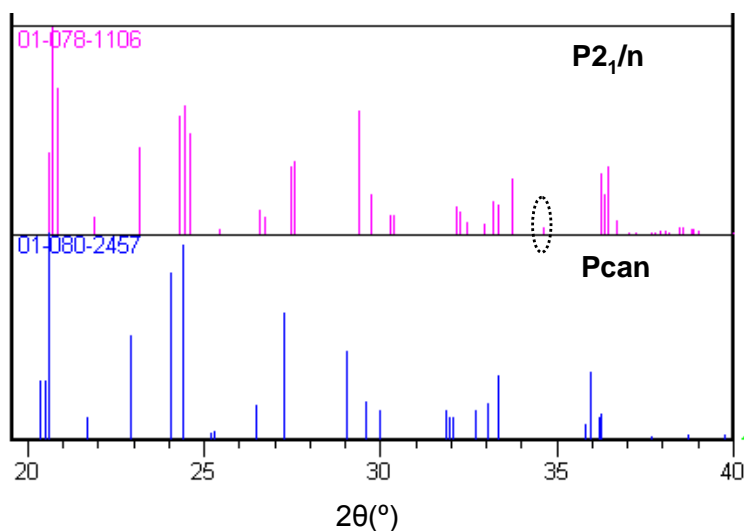


Figura III.3. Perfiles de DRX calculados que muestran la diferencia entre las fases de simetría monoclinica y ortorrómbica de grupos espaciales $P2_1/n$ y P_{can} .

Con el objetivo de estudiar la estabilidad de las fases preparadas con la temperatura, se registraron los datos de DRX al someter el correspondiente polvo precursor a distintas temperaturas. Los resultados relativos a la muestra LATP1 se presentan en la Figura III.4.

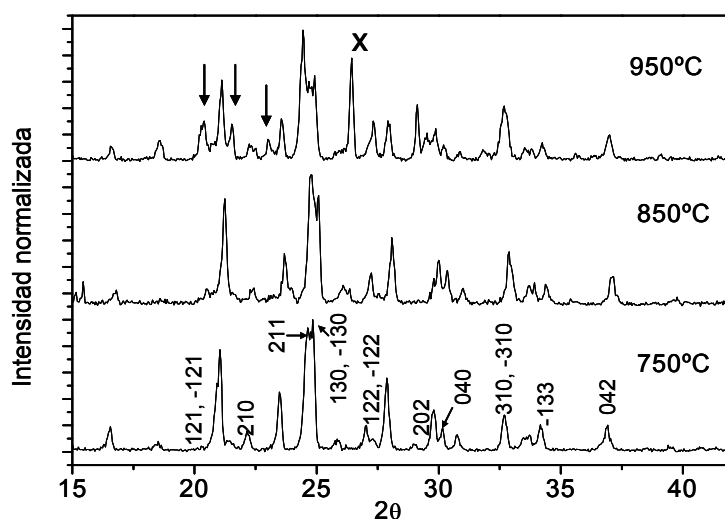


Figura III.4. Diagramas de DRX de polvo recogidos a temperatura ambiente de muestras LATP1.

Según puede observarse, al aumentar la temperatura hasta 950°C aparecen nuevos máximos en el difractograma que pueden ser asignados a dos fases distintas de composición AlPO_4 , la fase monoclinica de grupo espacial Pc [PDF: 00-051-1674] descrita para el compuesto con $x = 0.7$ (señalada con flechas) y una fase de la misma composición pero de simetría hexagonal y grupo espacial $P3_12_1$ [PDF: 01-075-1072] denominada berlinita (señalada con x en la Figura). También el aumento de la temperatura produce el ensanchamiento de algunos de los máximos. Así, el correspondiente a $2\theta \sim 25^\circ$ aparece desdoblado a alta temperatura, lo que podría indicar una simetría monoclinica de grupo espacial $P2_1/n$ para el compuesto LATP1. En la Figura III.4 puede visualizarse la asignación efectuada de las reflexiones a ese grupo espacial. No obstante, debido a la complejidad del difractograma, en el que parece existir una mezcla de, al menos, tres fases, no resulta fácil discernir entre las simetrías ortorrómbica y monoclinica.

III.1.2. Sistema $\text{Li}_{1+x}\text{Cr}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$

La Figura III.5 presentan los diagramas de DRX registrados a temperatura ambiente de muestras LCTP, de composición $\text{Li}_{1+x}\text{Cr}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ con $0 \leq x \leq 1$, obtenidas a 750°C.

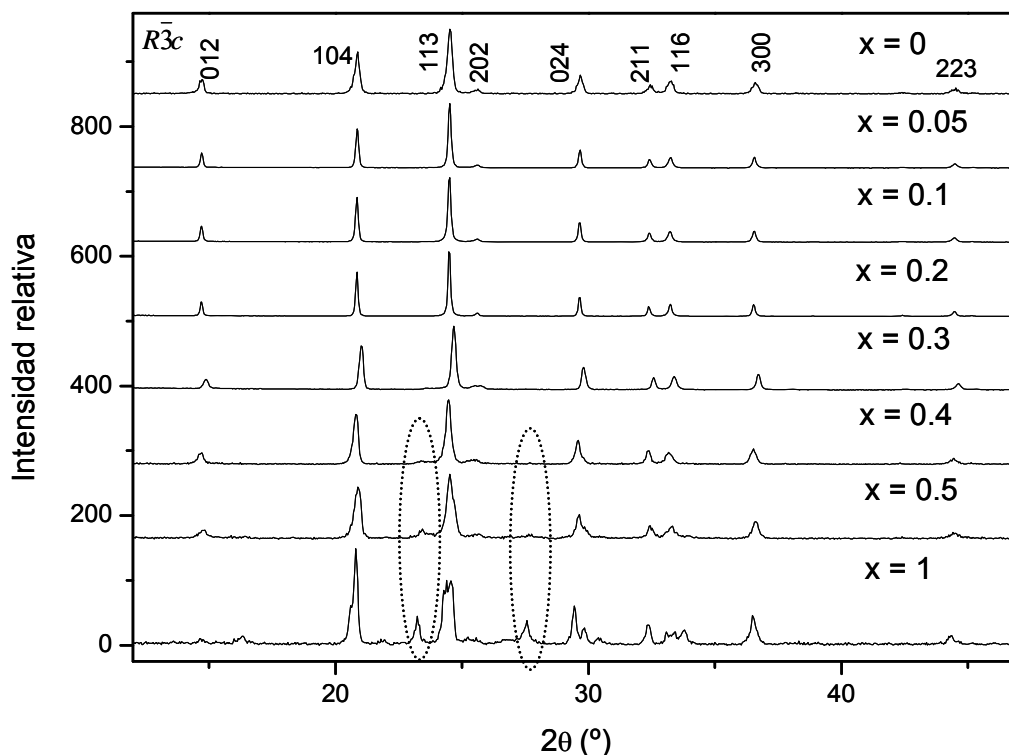


Figura III.5. Diagramas de DRX de polvo recogidos a temperatura ambiente de muestras LCTP.

Como se observa en la Figura, en este caso sólo se han obtenido fases puras de simetría romboédrica y grupo espacial $R\bar{3}c$ para composiciones con $x \leq 0.3$. A mayor porcentaje de sustitución se observa la aparición de nuevos máximos de difracción a valores de $2\theta = 23.31^\circ$ y 27.67° , cuya intensidad se va incrementando con el valor de x y, además, el máximo de $2\theta = 20.84^\circ$ se hace más intenso. El nuevo perfil visualizado en los difractogramas de DRX puede ser debido a que haya comenzado a formarse una fase de menor simetría, tal y como ya se había observado en la muestra LATP1. También dentro de este sistema se realizaron estudios de la estabilidad de las muestras de polvo

preparadas con el incremento de la temperatura. Los diagramas de DRX obtenidos para la fase LCTP1 se muestran en la Figura III.6.

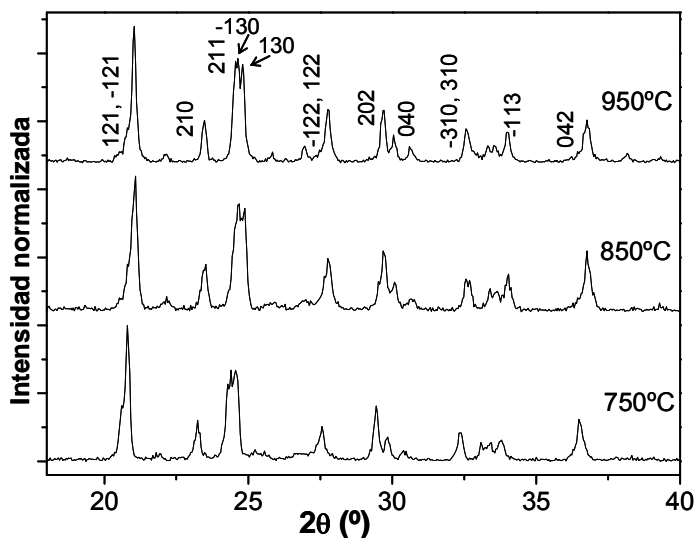


Figura III.6. Diagramas de DRX de polvo registrados a temperatura ambiente de muestras LCTP1.

En este caso, aunque los perfiles de difracción obtenidos no permiten la distinción del máximo correspondiente al plano (023), a $2\theta = 34.6^\circ$, que descartaría la presencia de una fase de simetría ortorrómbica; sin embargo, el desdoblamiento que a alta temperatura se produce de los máximos (-130) y (130), sugiere una vez más que a 950°C se obtiene una fase única de simetría monoclinica y grupo espacial $P2_1/n$. Este resultado constituye toda una novedad, ya que hasta la fecha no se ha descrito en ningún artículo el aislamiento del compuesto de fórmula $\text{Li}_2\text{CrTi}(\text{PO}_4)_3$ de simetría monoclinica. Abrahams y colaboradores fueron los primeros en describir la estructura de este compuesto y lo hicieron considerando una simetría ortorrómbica y grupo espacial P_{can} (fase III) [13]. Posteriormente, Patoux y colaboradores prepararon los compuestos de hierro y de cromo por reacción en estado sólido a 930°C , describiéndolos como isoestructurales, de simetría ortorrómbica y grupo espacial P_{can} [14]. Como ya se ha indicado en la introducción de esta memoria, la diferencia entre estas dos simetrías reside en la localización de los iones Li^+ en la estructura y, aunque la diferencia estructural es muy pequeña, es suficiente como para provocar que los compuestos que adoptan la simetría monoclinica no muestren conductividad iónica rápida.

III.1.3. Sistema $\text{Li}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$

La Figura III.7 presenta los diagramas de DRX recogidos a temperatura ambiente de muestras LFTP, de composición $\text{Li}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ con $0 \leq x \leq 1$, obtenidas a 750°C.

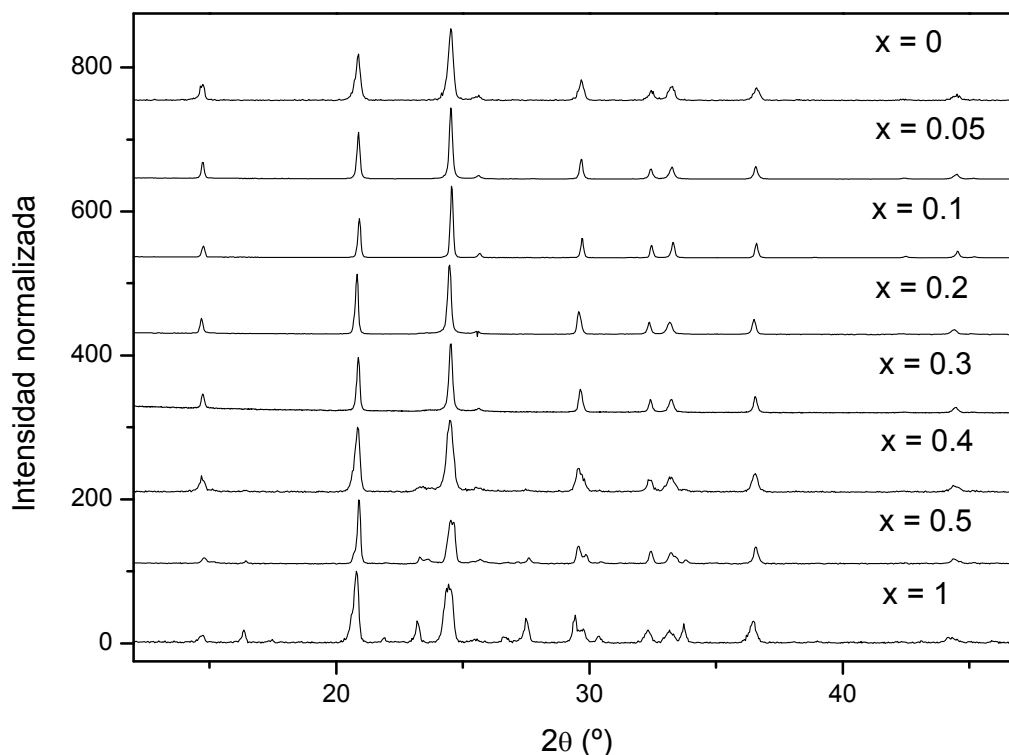


Figura III.7. Diagramas de DRX de polvo recogidos a temperatura ambiente de muestras LFTP.

En el caso de las muestras LFTP, se obtienen perfiles de difracción equivalentes a los visualizados en las sustituidas con cromo. Por tanto, también en este caso se obtienen fases puras de simetría romboédrica y grupo espacial $\bar{R}3c$ para composiciones con $x \leq 0.3$. Otros autores al estudiar este sistema han descrito la obtención de fases puras de análoga simetría pero en el rango de composiciones $0 \leq x \leq 0.6$ [15, 16]. Comparando los difractogramas observados en las muestras LFTP con respecto a las LCTP, los máximos de difracción aparecen ahora ligeramente desplazados a valores de 2θ menores, lo que conduce a valores de parámetros de red superiores en buen acuerdo,

también, con el menor valor del radio iónico del Cr^{3+} (0.615\AA) en relación al del Fe^{3+} (0.645\AA). Los compuestos con valores de $x > 0.3$ presentan, asimismo, perfiles de difracción equivalentes a los encontrados en las muestras LCTP. De forma similar a como se ha hecho en los sistemas anteriores, se analizó la evolución de los difractogramas al ir calentando de forma progresiva los correspondientes polvos precursores. En la Figura III.8 se presentan los difractogramas registrados en la muestra LCTP1.

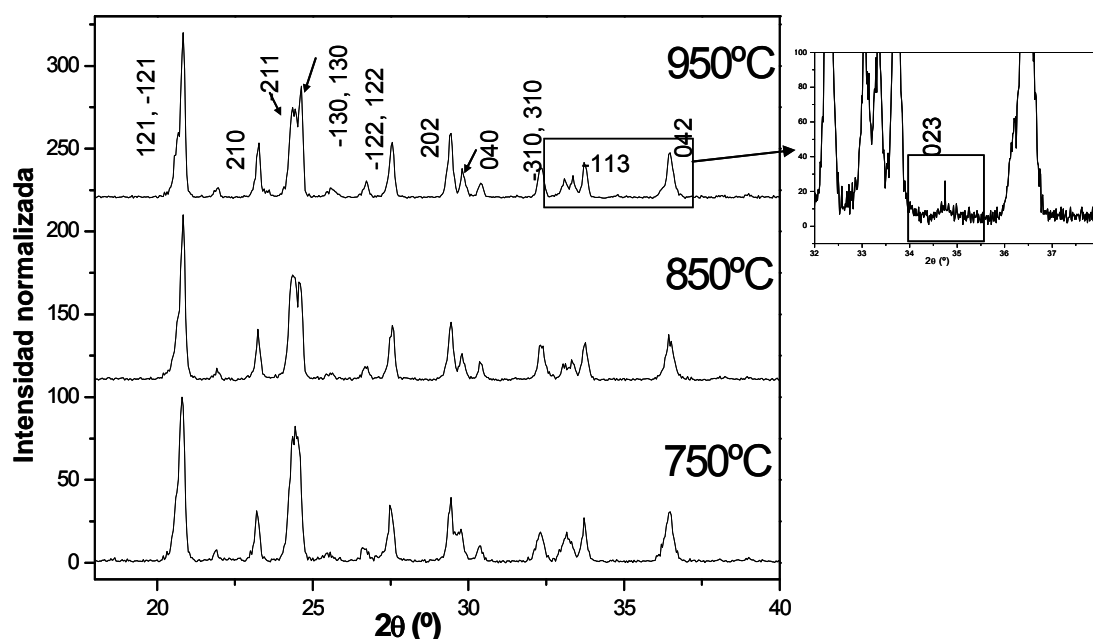
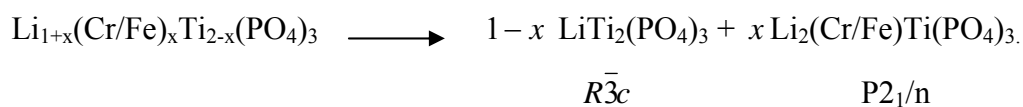


Figura III.8. Diagramas de DRX de polvo tomados a temperatura ambiente de muestras LFTP1.

Al igual que ya se había observado en las muestras LCTP1 (Figura III.6), puede apreciarse el desdoblamiento del máximo de $2\theta = 24.5^\circ$ en dos reflexiones, a 24.4° y a 24.6° , correspondientes a los planos (130) y (-130), con el incremento de la temperatura hasta 950°C . Además, en este caso si puede claramente observarse la presencia de un máximo de difracción a $2\theta = 34.6^\circ$ que corresponde a la familia de planos (023), y que se muestra de forma ampliada en la Figura, descartándose de ese modo la existencia de un plano c perpendicular a a . Estas dos evidencias si que permiten en este caso realizar, con certeza, la asignación de las reflexiones observadas en el grupo espacial $P2_1/n$ y no en el $P_{63}m$.

En la introducción de esta memoria se ha descrito que, tanto la estabilidad como la flexibilidad del esqueleto tridimensional $[M_2(PO_4)_3]^-$, van a permitir la adopción de diferentes simetrías en función del tamaño y la concentración de los contraiones, de su localización en la estructura o de la temperatura y condiciones de síntesis. El grupo espacial de mayor simetría es el $R\bar{3}c$, pero éste puede perder algún elemento de simetría para dar lugar a grupos espaciales como $R\bar{3}$, Pbc_a, Pbc_a, C2/c, Cc, P2₁/n, etc. En el caso de compuestos LFTP, en función de los valores de x y del métodos de síntesis empleado para su obtención, se han descrito en la bibliografía fases que presentan simetrías romboédrica ($R\bar{3}$), ortorrómbica (Pbc_a y Pbc_a) y monoclinica (P2₁/n) [12, 17-19]. En la investigación desarrollada en fases LCTP y LFTP de distinta composición, los diagramas de DRX obtenidos han mostrado la formación progresiva de una fase monoclinica de grupo espacial P2₁/n al aumentar el grado de sustitución, que transcurre según la reacción



III.2. Refinamiento de la estructura por el método Rietveld

Para poder obtener información estructural precisa relativa a la estructura tipo Nasicon, se realizaron refinamientos de los datos de difracción de rayos X (DRX) y de difracción de neutrones (DN) que fueron analizados de manera conjunta. En concreto, se estudiaron las muestras de simetría romboédrica de composición $Li_{1+x}M_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ que habían sido obtenidas como fases puras a 750°C; es decir, muestras LATP con $x \leq 0.4$ y muestras LCTP y LFTP con $x \leq 0.3$. Los refinamientos se efectuaron utilizando el programa FullProf, basado en el método Rietveld, en un intento de dilucidar las posiciones que ocupan los iones Li^+ en la estructura tipo Nasicon.

Con carácter previo a la realización de los experimentos de DN, se refinaron los datos de DRX de todas las muestras obtenidas partiendo del modelo estructural descrito por Aatiq para la fase LTP de grupo espacial $R\bar{3}c$ [20]. En todos los casos se pudo comprobar el buen acuerdo existente, confirmándose que las fases puras aisladas cristalizaban en el tipo estructural Nasicon.

Una vez realizados los experimentos de DN, se hizo uso de los datos registrados que fueron incorporados a los refinamientos. En una primera aproximación se introdujeron en el modelo los átomos Ti, P y O de forma respectiva en las posiciones 12c, 18e y 36f, comenzando en las primeras etapas con el refinamiento de los parámetros globales: el factor de escala, los parámetros del fondo, los parámetros de celda, el cero instrumental y los factores de forma. Posteriormente se refinaron los parámetros atómicos (coordenadas atómicas y factores de agitación térmica) y se calcularon, también, los mapas de Fourier de diferencia. Estos mapas muestran la diferencia que existe en la densidad de dispersión coherente entre la estructura real y el modelo utilizado, de manera que los átomos no incluidos en el modelo pueden ser localizados en los mapas. Sobre la consideración de que los átomos de litio y titanio poseen una longitud de dispersión coherente de neutrones negativa, los mapas de Fourier de diferencia resultaron ser una herramienta útil para esos átomos ya que se visualizan como densidad de dispersión negativa en neutrones y positiva en RX [21].

En las Figuras III.9 a y b se muestran los mapas de Fourier de diferencia entre el modelo experimental y el calculado, registrados en el plano xy, que se obtuvieron a partir del refinamiento de los datos de DN y DRX de la muestra LATP01. Asimismo, en las Figuras III.9 c y d se muestran los respectivos perfiles de difracción refinados de los que se derivan esos mapas de Fourier. Como puede observarse en las Figuras III.9 a y b, el refinamiento de los datos de DN proporciona una densidad de dispersión negativa significativa (azul) en las cavidades M1 (posiciones 6b (0,0,0)), que en el mapa correspondiente a los datos de DRX aparece positiva (amarillo). Este hecho indica la presencia de átomos de litio en esa posición, tal y como se ha señalado en la bibliografía [22]. Los máximos restantes presentes en las Figuras III.9 a y b muestran una menor intensidad no considerándose significativos en esta etapa del refinamiento.

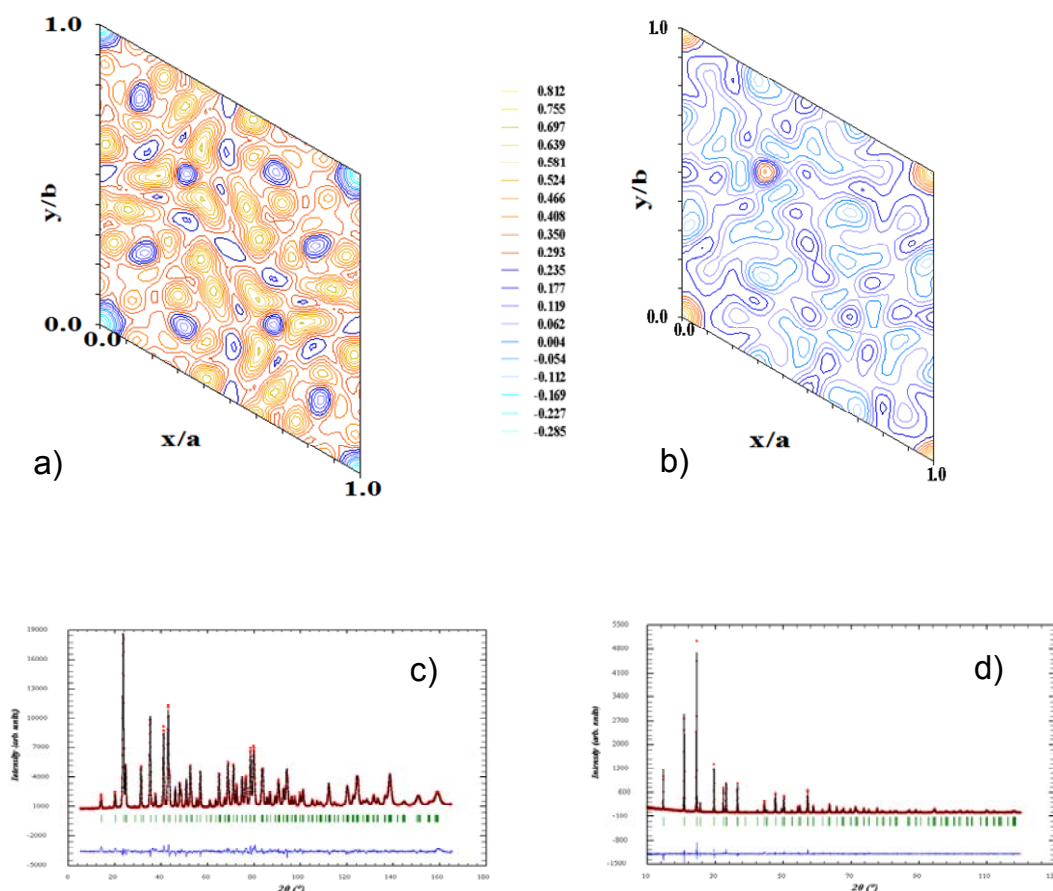


Figura III.9. Mapas de Fourier de diferencia ($F_o - F_c$) obtenidos en el refinamiento del esqueleto Ti-P-O de la muestra LATP01, a partir de datos de DN (a) y DRX (b). Se muestra el plano xy con $z = 0$. Diagramas de difracción experimental (rojo), calculado (negro) y diferencia de ambos (azul) obtenidos en el refinamiento de datos de DN (c) y DRX (d).

De forma equivalente, en la Figura III.10 se muestran los mapas de Fourier obtenidos en el refinamiento del esqueleto Ti-P-O en muestras de distinta composición y a distintas temperaturas partiendo de los datos de DN. Es de esperar que a baja temperatura los átomos de litio se encuentren más localizados, facilitando así su observación en los mapas de Fourier. En los mapas de las muestras LTP, LATP03 y LCTP02 (véase Figura III.10), a baja temperatura (296 K) puede observarse la existencia de densidad de dispersión negativa centrada en la posición $6b$ (0,0,0). Es evidente que el aumento de la temperatura provoca la expansión en la distribución de esa señal que en el mapa de la muestra LTP se encuentra centrada en la posición $6b$, pero que se observa mucho más deslocalizada en los mapas de las muestras LATP03 y LCTP02 a 540K.

Por otra parte, cabe indicar que el incremento de la concentración de dopante en los compuestos $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, que a su vez conlleva un aumento en la concentración de litio, produce un efecto similar al de la temperatura, de modo que la densidad de dispersión negativa observada en las posiciones $6b$ también disminuye. En la Figura III.10 puede observarse que en los mapas de muestras LATP, registrados a temperatura ambiente, el máximo de las posiciones $6b$ se desplaza hacia posiciones localizadas alrededor de esas cuando $x \geq 0.3$. Un desplazamiento equivalente de las posiciones $6b$ ha sido descrito para el compuesto LFTP05 [15].

Los refinamientos se reanudaron introduciendo ahora los átomos de litio en las posiciones $6b$ y considerando un factor de ocupación de 0.1667, valor que corresponde a la máxima ocupación de esa posición. También se añadieron los átomos de Al, Cr o Fe, de acuerdo con la relación nominal Ti/M en cada caso, siendo distribuidos de forma aleatoria en las posiciones $12c$. Se refinaron entonces los factores de ocupación. Los resultados obtenidos en esta etapa, como bien revelan los mapas de Fourier, indican que en las muestras analizadas la cavidad M1 no va a estar completamente ocupada y que el factor de ocupación disminuye al aumentar el valor de x , lo que se debe a la mayor deslocalización de los átomos de litio a través de la estructura.

Con el objeto de evitar efectos de correlación, se mantuvieron fijos los factores de ocupación, parámetros de red, factores de forma y posiciones atómicas, refinando los factores de agitación térmica isotrópicos individuales de cada átomo. Se igualaron al mismo valor, tanto los factores de agitación térmica de átomos de la misma naturaleza localizados en distintas posiciones (O1 y O2), como los de distinta naturaleza situados en la misma posición (M y Ti). De este modo se obtuvieron altos factores de agitación térmica isotrópicos para el litio, inusuales incluso para estructuras estudiadas a alta temperatura ($\approx 4.22 \text{ \AA}^2$ a 540K para LTP). Por este motivo, los factores de agitación térmica para el litio fueron finalmente refinados de manera anisotrópica.

Los resultados obtenidos en los refinamientos realizados han puesto de manifiesto, tal y como muestra la Figura III.11, que la vibración térmica de los iones Li^+ en posiciones $6b$, ocurre preferentemente en el plano xy . En la literatura se encuentra descrita la localización de átomos de litio en posiciones generales $36f$, situadas

alrededor de las posiciones especiales $6b$ en ese plano [15]. En los refinamientos efectuados en este trabajo, el intento de desplazar átomos de litio a esas posiciones no aportó ninguna mejora. Por esta razón, se decidió realizar la descripción de la estructura con los átomos de litio situados en las posiciones $6b$ pero considerando un factor térmico muy anisotrópico que, como se observa en la Figura III.11, se representa por medio de elipses en el plano xy .

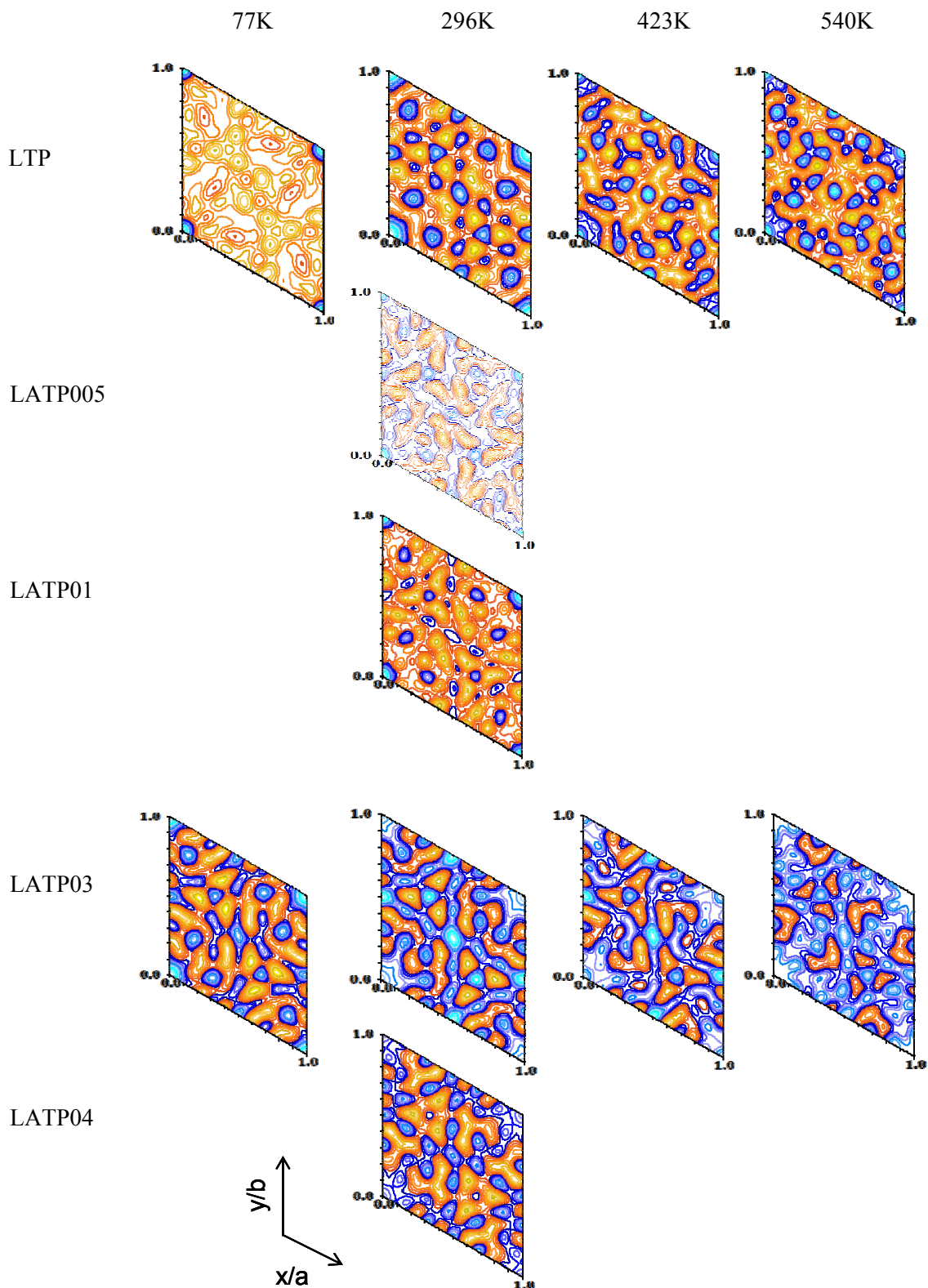


Figura III.10. Mapas de Fourier de diferencia obtenidos en el refinamiento del esqueleto Ti-P-O correspondiente a las fases $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, mostrados en función de la composición y de la temperatura.

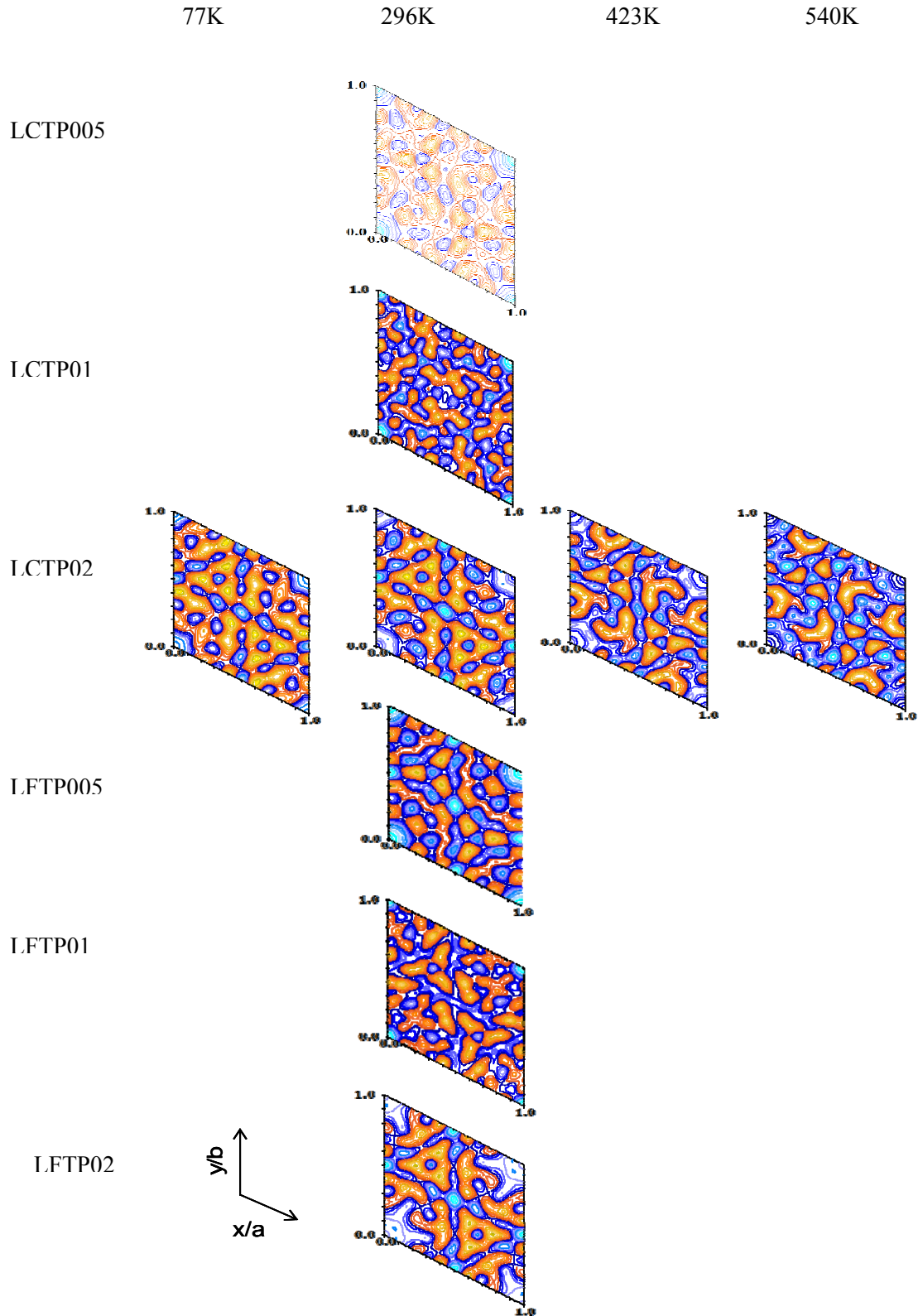


Figura III.10 continuación. Mapas de Fourier de diferencia obtenidos en el refinamiento del esqueleto Ti-P-O correspondiente a las fases $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, mostrados en función de la composición y de la temperatura.

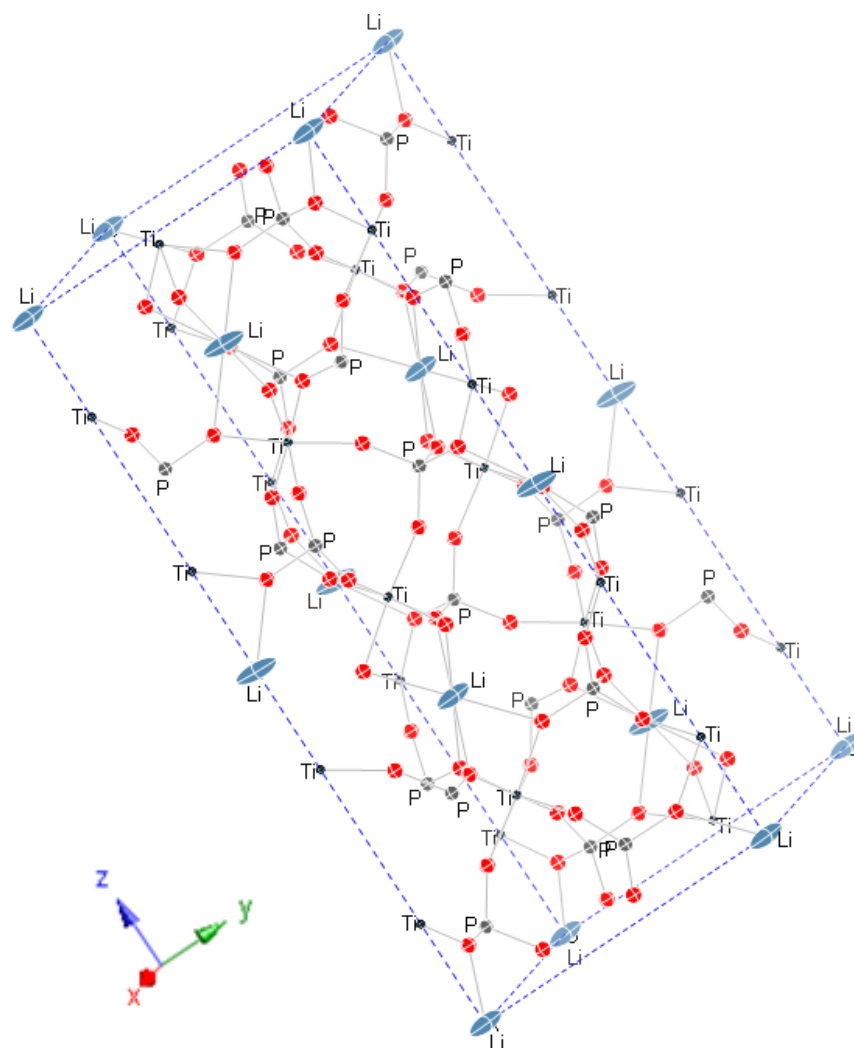


Figura III.11. Vista esquemática de la estructura cristalina obtenida de la muestra LTP, obtenida en el análisis de los datos de DN recogidos a temperatura ambiente. Se muestran como elipses los factores de agitación térmica anisotrópicos de los átomos de litio en posiciones 6b.

Llegados a esta etapa en los refinamientos, se pasaron de nuevo a analizar los mapas de Fourier de diferencia que se habían obtenido en el análisis de los datos de DN. En todas las muestras estudiadas, excepto en el LTP, se encontró cierta densidad de dispersión negativa en una posición general (0.19, 0, 0.07) que se incrementa con el valor de x . Esta densidad negativa se ha atribuido a los iones Li^+ adicionales que resultan de considerar la fórmula $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$. La posición general (0.19, 0, 0.07) resulta ser próxima a la cavidad M2 (x , 0, 1/4), descrita en la introducción de esta memoria aunque se encuentra ligeramente desplazada en la dirección y (a partir de

ahora pasará a denominarse cavidad M2'). En la Figura III.12 se muestra, a modo de ejemplo, el mapa de Fourier de diferencia obtenido a temperatura ambiente en el plano xz con $y = 0$, para la muestra LATP04, donde puede observarse la presencia de densidad de dispersión negativa en la posición M2'. Se ha de señalar que la introducción en el refinamiento de los átomos de litio restantes, en las posiciones $36f$ (M2'), hizo necesario que se restringieran los factores de agitación térmica de los átomos de litio, a los valores medios obtenidos en los pasos anteriores del refinamiento a fin de evitar efectos de correlación con los factores de ocupación.

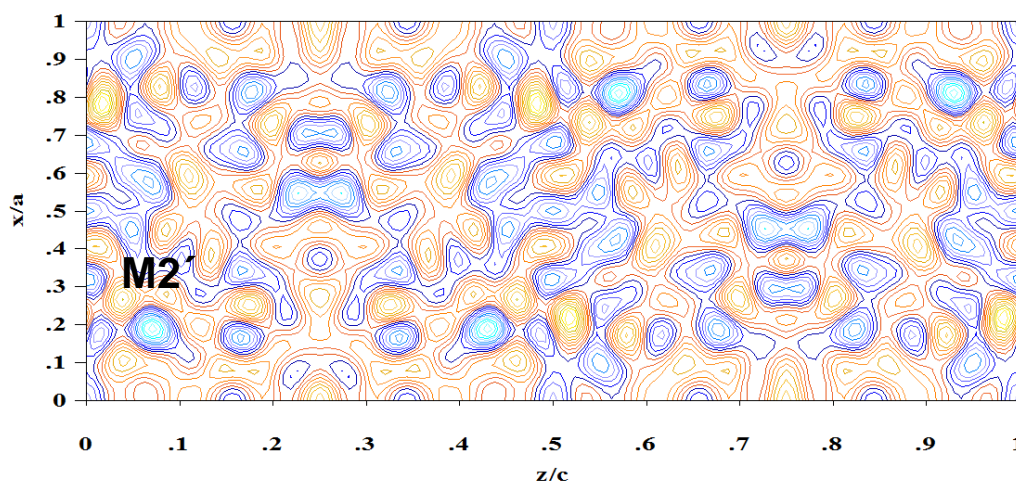


Figura III.12. Mapa de Fourier de diferencia de la muestra LATP04, proyectado sobre el plano xz con $y = 0$, que se ha obtenido en el refinamiento de datos de DN tomados a temperatura ambiente.

Concluidos los refinamientos, se ha de indicar que las fases analizadas presentan una estructura tipo Nasicon en la que existen dos posiciones ocupadas por los átomos de litio, M1 y M2' (véase la Figura III.13). Se puede observar cómo la vibración térmica anisotrópica de los átomos de Li en M1, favorecida en el plano xy , facilita su salto hacia las cavidades M2', generando así el camino de conducción ...M1-M2'-M1-M2'...

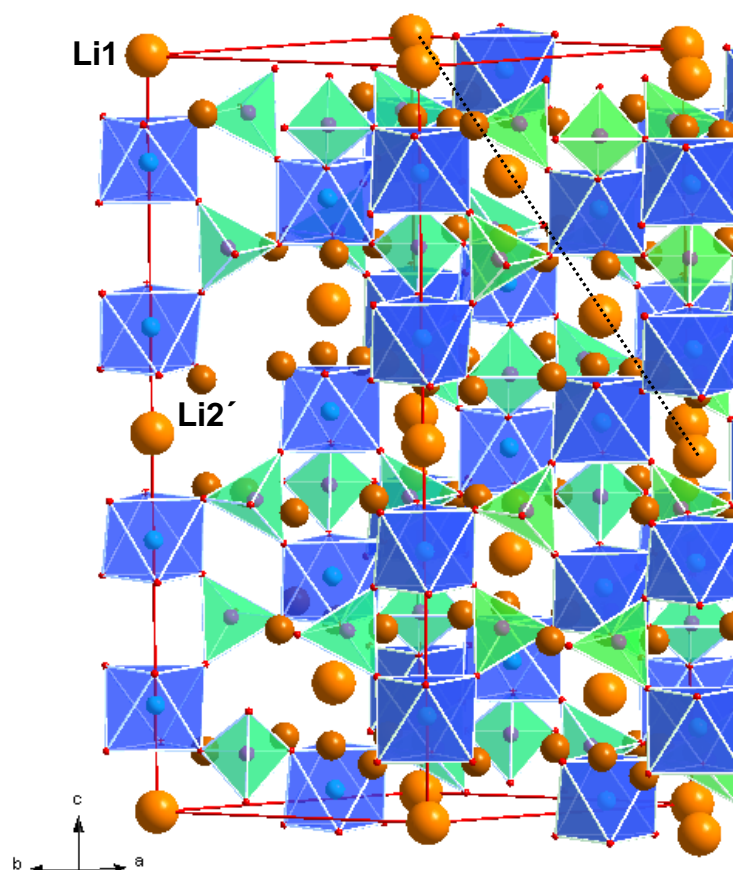


Figura III.13. Proyección de la estructura cristalina a temperatura ambiente de las muestras analizadas, donde se muestran las posiciones atómicas para los átomos de Li en las cavidades M1 (Li1) y M2' (Li2') y se señala, además, el camino de conducción ...M1-M2'-M1...

En la Tabla III.1 se muestran los factores de ocupación, las coordenadas atómicas y los factores de agitación térmica que se han obtenido a temperatura ambiente en los refinamientos de los datos de DN. Asimismo, en la Tabla III.2 se exponen los parámetros de celda, volumen y factores de acuerdo determinados para cada muestra estudiada.

Tabla III.1. Factores de ocupación, coordenadas atómicas y factores de agitación térmica de muestras de distinta composición a temperatura ambiente.

Muestra		LTP	LATP005	LATP01	LATP03	LATP04	LCTP005	LCTP01	LCTP02	LCTP03	LFTP005	LFTP01	LFTP02	LFTP03*
Li1	f.o.	0.167	0.114(4)	0.116(3)	0.110(5)	0.065(8)	0.125(5)	0.112(4)	0.060(6)	0.071(6)	0.083(5)	0.107(3)	0.082(5)	0.099(3)
	Biso	2.95(9)	0.80(2)	0.74(1)	0.85(3)	0.66(6)	0.59(4)	0.81(2)	0.85(3)	1.29(4)	0.66(4)	0.75(2)	0.70(5)	1.54(9)
Li2	f.o.	-	0.061(4)	0.067(3)	0.107(5)	0.168(8)	0.050(5)	0.071(4)	0.107(5)	0.140(5)	0.092(5)	0.076(3)	0.118(5)	0.117(5)
	x	-	0.202(9)	0.199(8)	0.098(9)	0.203(9)	0.232(14)	0.197(8)	0.198(9)	0.198(9)	0.225(8)	0.198(7)	0.217(8)	0.187(6)
	y	-	0.033(10)	0.034(8)	0.025(8)	0.018(8)	0.033(19)	0.034(8)	0.025(8)	0.016(9)	0.028(10)	0.034(7)	0.010(9)	0.019(7)
	z	-	0.089(3)	0.089(3)	0.073(3)	0.075(3)	0.072(7)	0.091(3)	0.073(3)	0.071(4)	0.073(4)	0.090(2)	0.075(3)	0.090(2)
M	f.o.	-	0.004(1)	0.011(1)	0.030(2)	0.042(3)	0.001(2)	0.006(1)	0.016(2)	0.038(1)	0.005(1)	0.009(1)	0.017(1)	0.027(7)
	Biso	-	0.79(7)	0.70(6)	0.58(5)	0.25(7)	0.24(3)	0.83(7)	0.30(8)	0.27(5)	0.46(4)	0.74(1)	0.52(2)	0.88(11)
Ti/M	f.o.	0.333	0.330(1)	0.322(1)	0.303(2)	0.292(3)	0.332(2)	0.328(1)	0.317(8)	0.29(2)	0.328(1)	0.324(1)	0.316(1)	0.306(5)
	z	0.1400(4)	0.1415(2)	0.1414(2)	0.1399(4)	0.1368(8)	0.1399(4)	0.1411(2)	0.1378(5)	0.1357(9)	0.1387(4)	0.1410(2)	0.1394(5)	0.1410(4)
P	x	0.2884(4)	0.2893(2)	0.2900(2)	0.2876(4)	0.2856(7)	0.2883(4)	0.2896(2)	0.2888(6)	0.2884(8)	0.2888(4)	0.2896(2)	0.2870(5)	0.2898(3)
	Biso	0.54(5)	0.72(4)	0.64(4)	0.85(7)	0.72(13)	0.64(8)	0.58(4)	0.80(10)	0.63(9)	0.63(8)	0.59(4)	0.65(9)	0.70(5)
O1	x	0.1842(3)	0.1818(2)	0.1821(2)	0.1845(3)	0.1848(6)	0.1846(3)	0.1822(2)	0.1865(5)	0.1882(6)	0.1850(3)	0.1825(2)	0.1848(4)	0.1828(3)
	y	0.9953(3)	0.9938(2)	0.9942(2)	0.9952(3)	0.9944(5)	0.9954(3)	0.9939(2)	0.9975(4)	0.9952(6)	0.9951(3)	0.9945(2)	0.9956(4)	0.9939(3)
	z	0.1900(1)	0.1904(6)	0.1903(1)	0.1897(1)	0.1894(1)	0.1901(1)	0.1903(1)	0.1900(1)	0.1879(2)	0.1900(1)	0.1903(1)	0.1897(1)	0.1898(1)
	Biso	0.56(2)	0.72(4)	0.76(1)	0.88(4)	0.73(7)	0.64(8)	0.58(4)	0.64(5)	0.61(5)	0.67(4)	0.59(4)	0.71(5)	0.70(5)
O2	x	0.1897(3)	0.1889(2)	0.1892(2)	0.1901(3)	0.1891(5)	0.1895(3)	0.1889(2)	0.1905(4)	0.1921(5)	0.1900(3)	0.1892(2)	0.1900(3)	0.1891(3)
	y	0.1644(2)	0.1637(2)	0.1638(2)	0.1639(3)	0.1626(4)	0.1644(3)	0.1635(2)	0.1640(3)	0.1643(5)	0.1644(3)	0.1641(2)	0.1645(3)	0.1639(2)
	z	0.0813(1)	0.0807(6)	0.0808(1)	0.0814(1)	0.0819(1)	0.0812(1)	0.0807(1)	0.0816(1)	0.0813(2)	0.0814(1)	0.0807(1)	0.0813(1)	0.0807(1)

* con una pequeña proporción de fase $\text{Li}_2(\text{Fe/Cr})\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$

Tabla III.2. Parámetros de celda, volumen y factores de acuerdo obtenidos en el refinamiento Rietveld de los datos de DN y DRX. Los factores de acuerdo indican un buen ajuste entre el difractograma experimental y el modelo utilizado.

	T (K)	a (Å)	c(Å)	Vol (Å ³)	R _b	R _{wp}	R _f
LiTi₂(PO₄)₃	77	8.4955(1)	20.8190(5)	1301.28(5)	3.41	8.64	1.90
	296	8.5106(1)	20.8694(4)	1309.00(4)	2.96	8.21	1.77
	423	8.4980(1)	20.9427(5)	1309.78(5)	3.43	10.4	2.16
	540	8.4999(1)	21.0027(5)	1314.11(4)	4.37	11.0	2.90
Li_{1.05}Al_{0.05}Ti_{1.95}(PO₄)₃	296	8.5066(1)	20.9085(3)	1310.28(3)	3.00	8.70	1.81
Li_{1.1}Al_{0.1}Ti_{1.9}(PO₄)₃	296	8.5068(1)	20.8905(3)	1309.21(3)	3.18	8.50	1.84
Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃	77	8.4886(1)	20.7839(5)	1296.98(4)	2.70	9.08	1.58
	296	8.4941(1)	20.8580(4)	1303.28(4)	2.95	8.63	1.72
	423	8.4918(1)	20.9125(1)	1305.98(4)	3.95	12.9	2.48
	540	8.4939(1)	20.9750(5)	1310.54(4)	4.27	12.2	2.94
Li_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO₄)₃	296	8.4882(2)	20.8571(7)	1301.41(6)	4.05	11.7	2.39
Li_{1.05}Cr_{0.05}Ti_{1.95}(PO₄)₃	296	8.5093(1)	20.9150(5)	1311.51(4)	2.36	8.58	1.42
Li_{1.1}Cr_{0.1}Ti_{1.9}(PO₄)₃	296	8.5126(1)	20.9212(4)	1312.93(3)	3.14	8.77	1.77
Li_{1.2}Cr_{0.2}Ti_{1.8}(PO₄)₃	77	8.5043(2)	20.8405(7)	1305.32(6)	2.82	9.85	1.74
	296	8.5132(2)	20.9271(6)	1313.50(5)	2.86	9.82	1.69
	423	8.5064(2)	20.9712(7)	1314.16(6)	3.86	12.2	2.56
	540	8.5090(2)	21.0332(9)	1318.84(8)	4.28	14.5	2.97
Li_{1.3}Cr_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃	296	8.5183(3)	20.9177(10)	1314.56(9)	3.50	13.3	2.12
Li_{1.05}Fe_{0.05}Ti_{1.95}(PO₄)₃	296	8.5125(1)	20.8871(5)	1310.75(4)	2.60	8.49	1.62
Li_{1.1}Fe_{0.1}Ti_{1.9}(PO₄)₃	296	8.5137(1)	20.8822(3)	1310.82(3)	3.02	8.45	1.73.
Li_{1.2}Fe_{0.2}Ti_{1.8}(PO₄)₃	296	8.5213(1)	20.9211(5)	1315.62(5)	2.47	9.64	1.51
Li_{1.3}Fe_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃	296	8.5239(1)	20.9215(4)	1316.43(4)	2.83	8.86	1.70

Del análisis de la Tabla III.2, puede apreciarse cómo los parámetros de red sufren, en general, una variación con la composición que está en buen acuerdo con el diferente valor de los radios iónicos de los metales utilizados en los dopajes: $r(\text{Fe}^{3+}) = 0.645 \text{ \AA}$, $r(\text{Cr}^{3+}) = 0.615 \text{ \AA}$; $r(\text{Ti}^{4+}) = 0.605 \text{ \AA}$ y $r(\text{Al}^{3+}) = 0.535 \text{ \AA}$ [23]. De forma que la disminución de a y c con el contenido de dopante en el sistema LATP confirma la parcial sustitución de titanio por aluminio de radio iónico menor en coordinación octaédrica. En muestras LCTP y LFTP, los parámetros de red se incrementan con el grado de sustitución en función del mayor valor de los radios iónicos del cromo y del hierro.

Ciertamente, aunque el factor fundamental a la hora de explicar la variación de los parámetros reticulares con la composición, va a ser el tamaño de los iones trivalentes introducidos en la formula LTP, también se ha descrito el efecto que la disposición de los iones en las cavidades M1 y M2' va a provocar en el tamaño de la celda unidad [24, 25]. De modo que considerando la estructura tipo Nasicon como constituida por conjunto de cadenas $\text{O}_3\text{-Ti/M-O}_3\text{-Li(M1)-O}_3\text{-Ti/M-O}_3$ que transcurren paralelas al eje c y, que se encuentran unidas por tetraedros $[\text{PO}_4]$, el aumento de la ocupación de las cavidades M2' origina un incremento en el valor de parámetro a porque las cadenas se encuentran más distantes. Por su parte, la liberación de iones de las cavidades M1 provocará una dilatación del parámetro c por generarse nuevas fuerzas de repulsión entre los O2 de los octaedros que ahora no están apantallados.

Si se considera entonces la distribución de los iones Li^+ en las cavidades (véase Tabla III.1), se observa, en general, un desplazamiento de iones desde M1 a M2' al aumentar el grado de sustitución, de manera que M2' aumenta su ocupación mientras que M1 la disminuye.. Se produce, por tanto, una mayor deslocalización en la distribución de los átomos de litio. De hecho, la cantidad de litio existente en la cavidad M2' supera, a temperatura ambiente, a la de la cavidad M1 cuando $x \geq 0.2$, dando lugar a una situación intermedia entre la que se encuentra en los compuestos $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ y $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$, pero donde existe un mayor grado de desorden [17, 20]. Como puede observarse en la Tabla III.1, los iones localizados en la cavidad M2' se encuentran situados en posiciones próximas a la M2, pero desplazados en la dirección y , y tanto

más desplazados cuanto mayor es la concentración de dopante. Es especialmente importante la liberación de iones Li^+ de la cavidad M1 que se produce en las muestras con menor contenido de dopante que va desde 0.167 en LTP hasta 0.114, 0.125 y 0.083 en LATP, LCTP y LFTP005 y en los tres casos provoca un incremento del parámetro c (veasé Tabla III.2).

En función de los valores de los factores de ocupación que se han obtenido en los refinamientos (Tabla III.1), se ha de indicar que en todos los casos parece existir un porcentaje de sustitución del titanio por los distintos dopantes que es menor que el esperado, aunque aumenta en todo el rango de composiciones estudiado. Este hecho conlleva la creación de vacantes en las posiciones $12c$ y vacantes $(\text{PO}_4)_3$ para conservar la electroneutralidad. En el caso de la muestra LFPT03, es preciso señalar además que en el difractograma de DN se han visualizado reflexiones correspondientes a la fase $\text{Li}_2(\text{Fe/Cr})\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ que no había sido advertida por DRX y que ha obligado en este caso a realizar un refinamiento Rietveld de dos fases. La proporción en peso obtenida para la nueva fase considerada ha sido del 3.6% en peso. De acuerdo con las observaciones señaladas en los apartados III.1.2 y III.1.3, la nueva fase se refinó considerando con una simetría monoclinica de grupo espacial $\text{P2}_1/\text{n}$ y con parámetros de celda $a \approx 8.602(1) \text{ \AA}$, $b \approx 11.986(2) \text{ \AA}$, $c \approx 8.533(1) \text{ \AA}$ y $\beta \approx 90.052(5)$, en buen acuerdo con lo descrito en la bibliografía [26].

En las Tablas III.3 y III.4 se muestran los factores de ocupación, coordenadas atómicas y factores de agitación térmica que se han obtenido a varias temperaturas en las muestras LATP03 y LCTP02. Los factores de ocupación de dopante y del aluminio se han fijado a los valores que se determinaron al analizar los datos recogidos a temperatura ambiente, ya que, en el rango de temperaturas estudiado, no se espera que la temperatura pueda afectar a la distribución de los metales. Se aprecia que los factores de ocupación del litio en las cavidades varían ligeramente, mostrando en general un pequeño desplazamiento ocurrido de iones desde la cavidad M1 a la M2'. Un resultado similar se ha descrito para el compuesto $\text{Li}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ [15].

Tabla III.3. Factores de ocupación, coordenadas atómicas y factores de agitación térmica determinados en la muestra LATP03 a distintas temperaturas.

Átomo	Posición	T (K)	f.o	x	y	z	Biso(Å ²)
Li1	6b	77	0.115(5)	0	0	0	0.70(1)
		296	0.110(5)	0	0	0	0.85(3)
		423	0.105(6)	0	0	0	1.40(5)
		540	0.081(6)	0	0	0	1.67(5)
Li2'	36f	77	0.102(5)	0.213(11)	0.010(8)	0.071(3)	0.70(1)
		296	0.107(5)	0.098(9)	0.025(8)	0.073(3)	0.85(3)
		423	0.111(6)	0.215(11)	0.015(9)	0.070(4)	1.40(5)
		540	0.136(6)	0.196(10)	0.006(8)	0.066(3)	1.67(5)
Ti	12c	77	0.303(2)	0	0	0.1391(5)	0.40(18)
		296	0.303(2)	0	0	0.1399(4)	0.58(15)
		423	0.303(2)	0	0	0.1406(5)	0.91(20)
		540	0.303(2)	0	0	0.1399(5)	1.09(20)
Al	12c	77	0.030(2)	0	0	0.1391(5)	0.40(18)
		296	0.030(2)	0	0	0.1399(4)	0.58(15)
		423	0.030(2)	0	0	0.1406(5)	0.91(20)
		540	0.030(2)	0	0	0.1399(5)	1.09(20)
P	18e	77	0.5	0.2881(5)	0	0.25	0.98(9)
		296	0.5	0.2876(4)	0	0.25	0.85(7)
		423	0.5	0.2861(6)	0	0.25	1.24(10)
		540	0.5	0.2879(6)	0	0.25	1.50(11)
O1	36f	77	1	0.1856(4)	0.9971(3)	0.1898(1)	0.73(5)
		296	1	0.1845(3)	0.9952(3)	0.1897(1)	0.88(4)
		423	1	0.1819(4)	0.9920(4)	0.1902(1)	1.47(5)
		540	1	0.1818(4)	0.9900(4)	0.1903(1)	1.79(6)
O2	36f	77	1	0.1890(3)	0.1642(3)	0.0807(1)	0.73(5)
		296	1	0.1901(3)	0.1639(3)	0.0814(1)	0.88(4)
		423	1	0.1909(4)	0.1645(4)	0.0819(1)	1.47(5)
		540	1	0.1919(4)	0.1640(4)	0.0828(1)	1.79(6)

Tabla III.4. Factores de ocupación, coordenadas atómicas y factores de agitación térmica determinados en la muestra LCTP02 a distintas temperaturas.

Átomo	Posición	T (K)	f.o	x	y	z	Biso(Å ²)
Li1	6b	77	0.042(7)	0	0	0	0.61(5)
		296	0.060(6)	0	0	0	0.69(5)
		423	0.066(7)	0	0	0	1.36(7)
		540	0.047(10)	0	0	0	1.68(7)
Li2'	36f	77	0.158(7)	0.201(6)	0.026(8)	0.077(3)	0.61(5)
		296	0.140(6)	0.216(6)	0.033(8)	0.077(3)	0.71(3)
		423	0.134(7)	0.209(9)	0.029(10)	0.075(4)	1.36(7)
		540	0.153(10)	0.214(10)	0.029(11)	0.081(4)	1.68(7)
Ti	12c	77	0.318(2)	0	0	0.1347(6)	0.72(19)
		296	0.318(2)	0	0	0.1378(5)	0.30(18)
		423	0.318(2)	0	0	0.1384(6)	0.75(21)
		540	0.318(2)	0	0	0.1387(7)	0.35(35)
Cr	12c	77	0.016(2)	0	0	0.1347(6)	0.72(19)
		296	0.016(2)	0	0	0.1378(5)	0.30(18)
		423	0.016(2)	0	0	0.1384(6)	0.75(21)
		540	0.016(2)	0	0	0.1387(7)	0.35(35)
P	18e	77	0.5	0.2888(6)	0	0.25	0.94(11)
		296	0.5	0.2878(6)	0	0.25	0.80(10)
		423	0.5	0.2874(7)	0	0.25	1.32(12)
		540	0.5	0.2890(8)	0	0.25	1.55(17)
O1	36f	77	1	0.1865(5)	0.9975(4)	0.1900(1)	0.64(5)
		296	1	0.1849(4)	0.9952(4)	0.1897(1)	0.77(5)
		423	1	0.1824(5)	0.9919(5)	0.1900(1)	1.54(7)
		540	1	0.1815(7)	0.9895(6)	0.1902(2)	2.00(10)
O2	36f	77	1	0.1886(4)	0.1645(4)	0.0813(1)	0.64(5)
		296	1	0.1905(4)	0.1640(3)	0.0816(1)	0.77(5)
		423	1	0.1917(4)	0.1646(4)	0.0824(1)	1.54(7)
		540	1	0.1922(6)	0.1635(6)	0.0831(2)	2.00(10)

III.3. Estudio microestructural y morfológico por SEM

La microscopía electrónica de barrido (SEM) se ha utilizado para analizar el tamaño y la morfología de las partículas que constituyen las muestras de polvo obtenidas por el método Pechini al calcinarlas a 750°C durante cuatro horas. En las Figuras III.14, 15, 17 y 19 se presentan imágenes obtenidas a 15000 aumentos de muestras LTP, LATP, LCTP y LFTP. En todos los casos se ha encontrado una microestructura constituida por grandes aglomerados de partículas que presentan formas y tamaños variables. La superficie de estos aglomerados posee una elevada densidad mientras que en el interior se observan grandes poros que separan grupos de partículas. La imagen que se muestra en la Figura III.17b, correspondiente a la muestra LFTP01, constituye un buen ejemplo para observar el aspecto de estos aglomerados. En la Figura III.14a se presenta una micrografía de la muestra LTP, en donde puede observarse una agrupación de partículas de morfología homogénea. En la Figura III.14b se expone la distribución de tamaño de partícula obtenida tras medir al menos 100 partículas. Se trata de una distribución ancha, comprendida entre 100 y 600 nm y con un tamaño medio calculado de 300 nm.

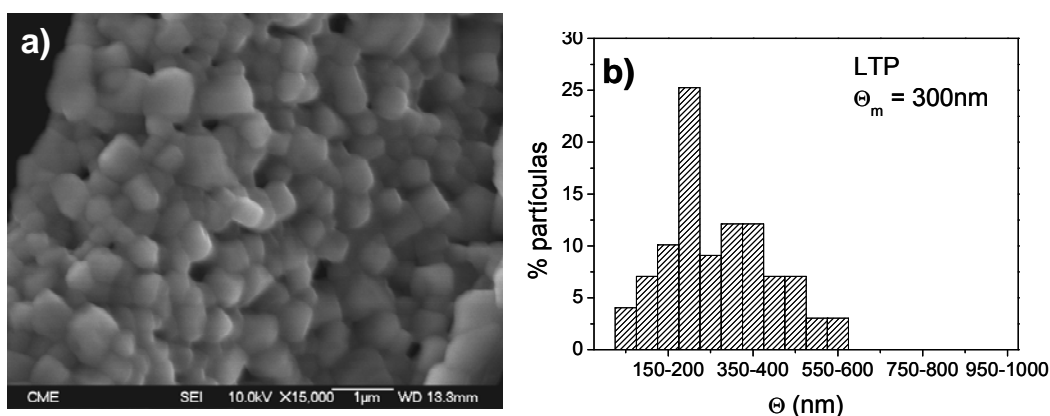


Figura III.14. Imagen de SEM de una muestra LTP obtenida a 750°C (a). Distribución del tamaño de partícula (b).

En la Figura III.15 (a-f) se exhiben micrografías de muestras LATP en el margen de composición $x = 0.05-0.5$. Asimismo, en la Figura III.16 se presentan las correspondientes distribuciones de tamaño de partícula. Con la excepción de la muestra LATP005, se observa en general un ligero aumento del tamaño de partícula con el incremento en el contenido de aluminio que se hace más significativo en la LATP05. Debe recordarse que esta muestra presenta en el diagrama de DRX máximos adicionales atribuidos a una fase de composición AlPO_4 . Por otra parte, a partir de la Figura III.16 también se infiere que la distribución de tamaños se hace más ancha con el incremento en el grado de sustitución. Sorprende el cambio que se observa en la morfología de las partículas (Figura III.15) desde partículas más o menos esféricas en el LTP, a partículas con caras más pulidas y que muestran lados ortogonales. Esta morfología ya había sido observado por Aono y colaboradores al estudiar el efecto producido por la adición de sales de litio en la capacidad de sinterización del $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ [27], donde describen que las partículas adquieren esta forma al añadir una cierta cantidad de Li_3PO_4 al LTP y realizar una posterior sinterización a 800-1250°C. Según sus observaciones por DRX, la sal de litio no reacciona con el compuesto $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ y debe permanecer en los límites de grano formando una fase amorfa de bajo punto de fusión. Este fenómeno favorecería un crecimiento epitaxial de las partículas durante el tratamiento térmico, provocando la formación de partículas de lados ortogonales y favoreciendo así la sinterización. También se ha descrito un cambio morfológico semejante en partículas de la fase LATP03 con la adición de Li_3PO_4 [28]. Más recientemente, otros autores han observado una morfología similar en el compuesto $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ preparado por un proceso sol-gel y sinterizado a 800°C, pero en este caso sin la adición de sales de litio [29].

Hasta la fecha, no existe ningún artículo publicado donde se describa el cambio que se puede producir en la morfología de las partículas constitutivas de los compuestos $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ atendiendo al tipo y a la concentración de dopante. Según las micrografías obtenidas en este trabajo, parte del litio adicional que se introduce en la fase LTP al dopar con aluminio, podría formar una fase amorfa en los límites de grano que aunque resulta invisible a las técnicas de difracción va a favorecer la formación de partículas con la morfología mencionada. Precisamente, los procesos de síntesis sol-gel van a favorecer la formación de fases amorfas [30] y este hecho induce a pensar que

sean los materiales preparados por esta técnica los que presenten esta morfología característica. No obstante, parece mucho más sorprendente que cuando el $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ se dopa con otros metales (hierro o cromo) este efecto no se produce como bien revelan los resultados que se describen posteriormente.

Según muestran las imágenes de la Figura III.15, este tipo de morfología se pierde, no obstante, cuando $x > 0.4$, pasando entonces a formarse partículas más grandes y que presentan una forma más heterogénea (Figura III.15), lo que puede explicarse considerando que tenga lugar la formación de otro tipo de impurezas en los límites de grano, tales como AlPO_4 , según muestran los datos de DRX.

Los análisis EDS realizados en distintas zonas de cada muestra LATP mostraron, en general, una composición heterogénea, sobretodo en muestras con alto contenido de dopante, habiéndose encontrado también, en algunos casos, partículas pequeñas en las que no se detecta el aluminio y que corresponden a la fase $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$. Estos resultados, junto con la presencia de partículas con lados ortogonales, parecen indicar la presencia de fases segregadas del tipo AlPO_4 y Li_3PO_4 tal y como también se había observado por DRX.

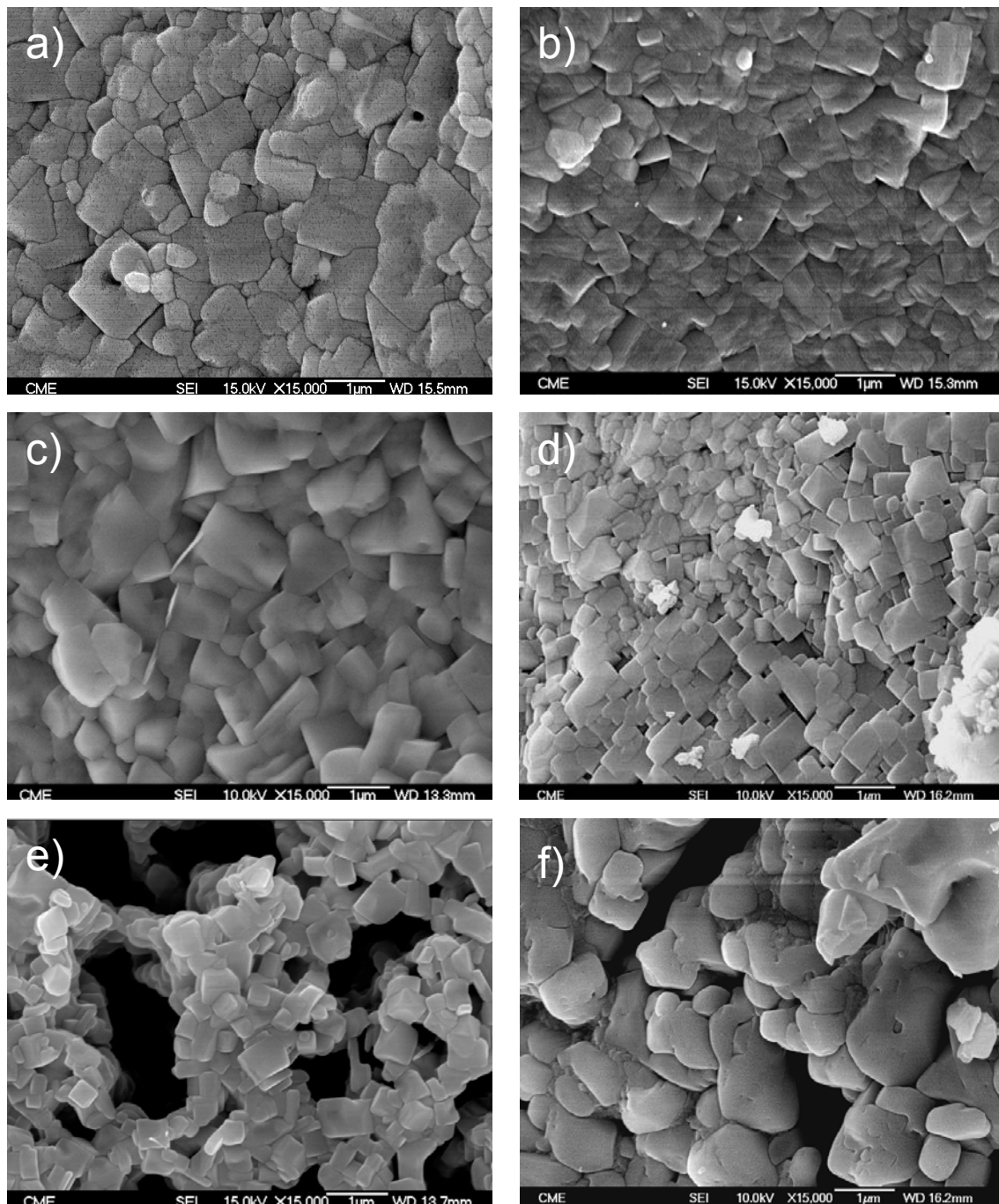


Figura III.15. Imágenes SEM de muestras LATP005 (a), LATP01 (b), LATP02 (c), LATP03 (d), LATP04 (e) y LATP05 (f).

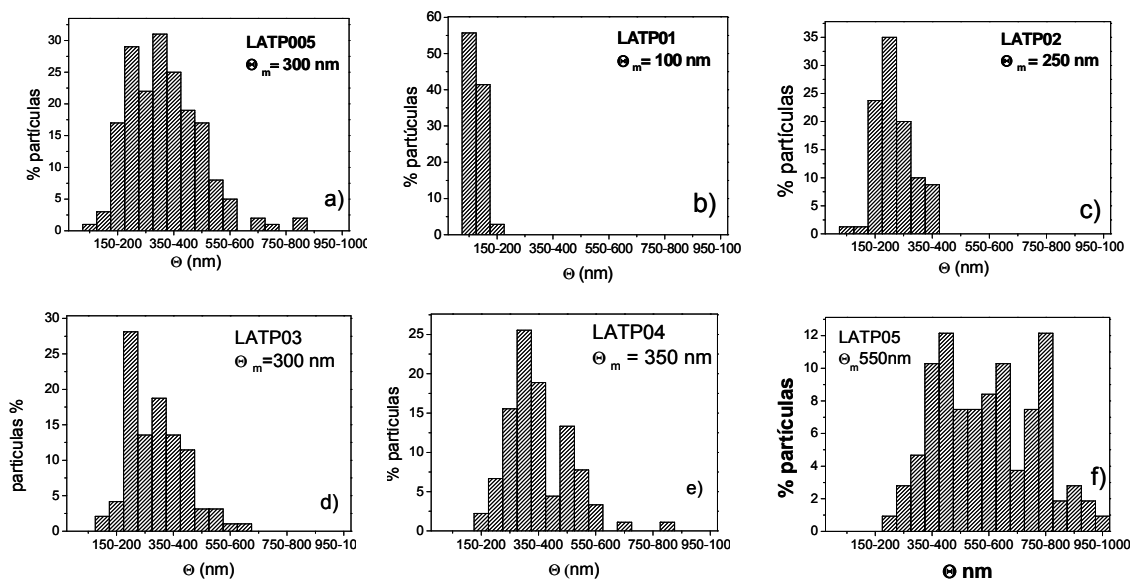


Figura III.16. Distribución del tamaño de partícula y tamaño medio calculado en muestras LATP005 (a), LATP01 (b), LATP02 (c), LATP03 (d), LATP04 (e) y LATP05 (f).

En las Figuras III.17 y III.18 se exponen imágenes de SEM tomadas en muestras LCTP de distinta composición, junto con las respectivas distribuciones del tamaño de partícula. Pueden observarse partículas muy pequeñas (del orden de 50 nm) que se unen para formar otras más grandes, de un tamaño medio entorno a los 100 nm. La morfología de las partículas más pequeñas es esférica, mientras que en las grandes ésta es en forma de gusano, derivada de la coalescencia de partículas menores. En ningún caso se han advertido partículas con morfologías regulares como las visualizadas en las muestras LATP. Los análisis EDS efectuados en zonas distintas de cada muestra indican una proporción Cr/Ti homogénea en todas ellas.

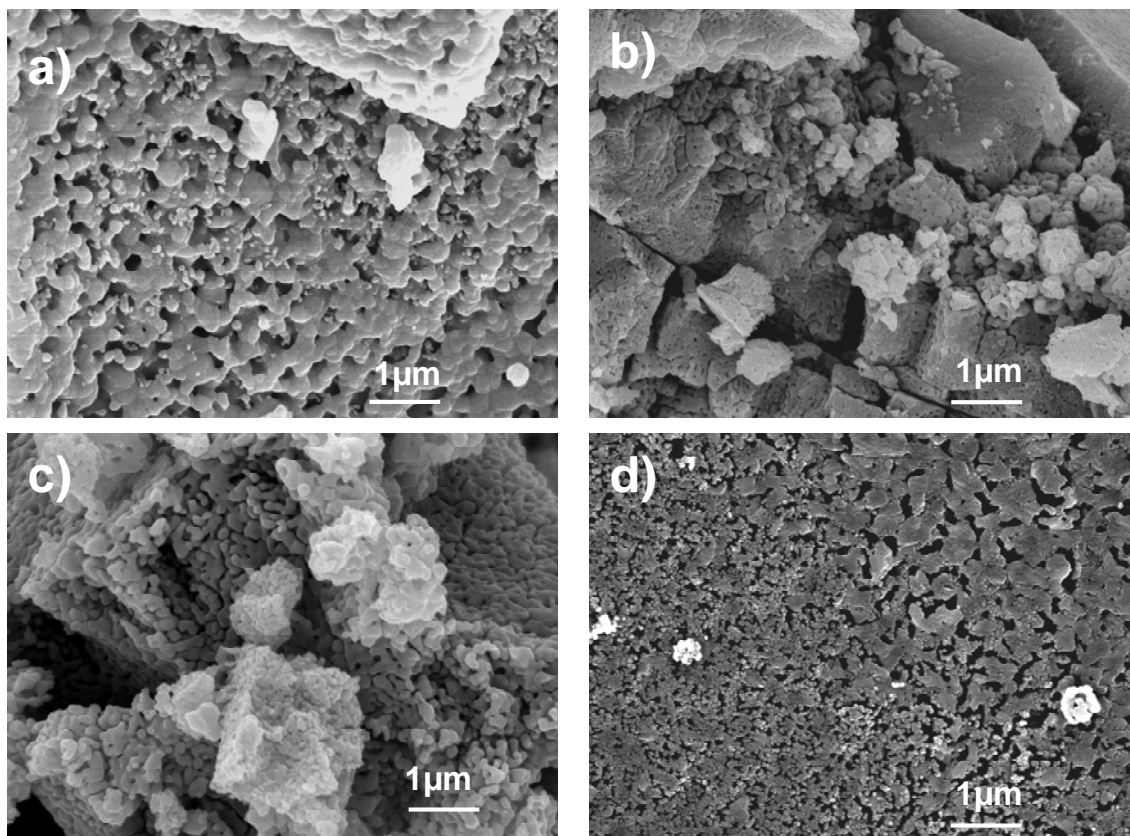


Figura III.17. Imágenes SEM de muestras LCTP005 (a), LCTP01 (b), LCTP02 (c), LCTP03 (d).

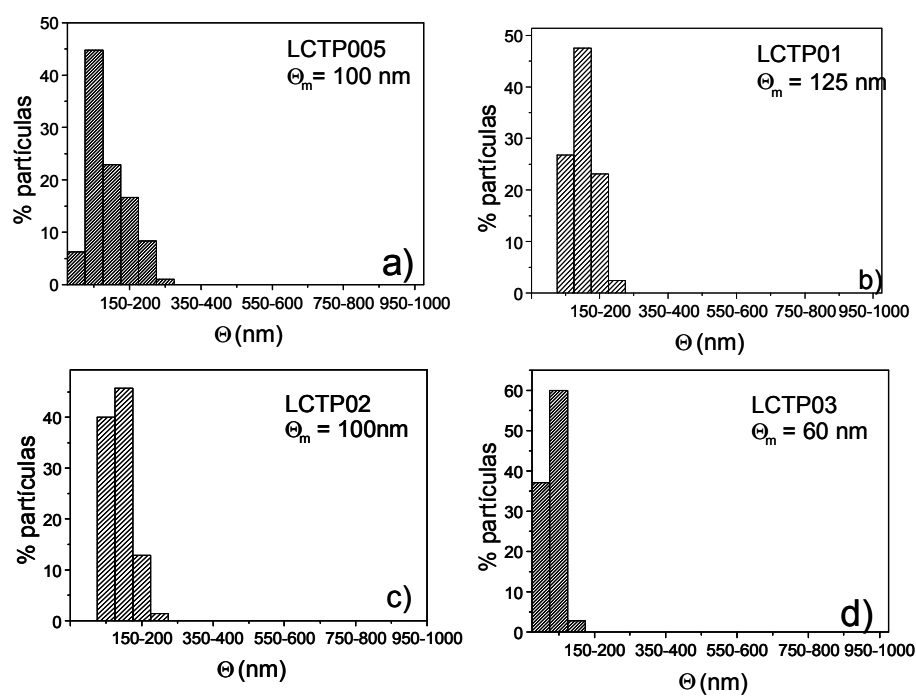


Figura III.18. Distribución del tamaño de partícula y tamaño medio calculado en las muestras LCTP005(a), LCTP01 (b), LCTP02 (c), LCTP03 (d).

Las Figuras III.19 y III.20 muestran micrografías de las muestras LFTP y las distribuciones del tamaño de partícula. En todos los casos analizados, se han encontrado partículas de forma semiesférica como consecuencia de la coalescencia de partículas esféricas como sucedía en muestras LCTP. Estas partículas presentan un tamaño intermedio entre las LCTP y las LATP. Los análisis EDS realizados igualmente muestran una composición homogénea con proporciones Fe/Ti cercanas a las estequiométricas.

Al igual que en muestras LCTP, no se han encontrado partículas geométricas como las observadas en el sistema de aluminio debidas, según se indica en la bibliografía, a la presencia de sales de litio.

En base a los resultados estructurales descritos en los apartados anteriores de este capítulo, la sustitución de titanio por los distintos dopantes que se estudian en la investigación realizada, parece inducir a la formación de fases diferentes y, precisamente es en los compuestos LATP a diferencia de los LCTP y LFTP, en los que aparece segregada una sal de litio del tipo Li_3PO_4 que parece ser la responsable de la formación de partículas de lados ortogonales como las visualizadas en la Figura III.15.

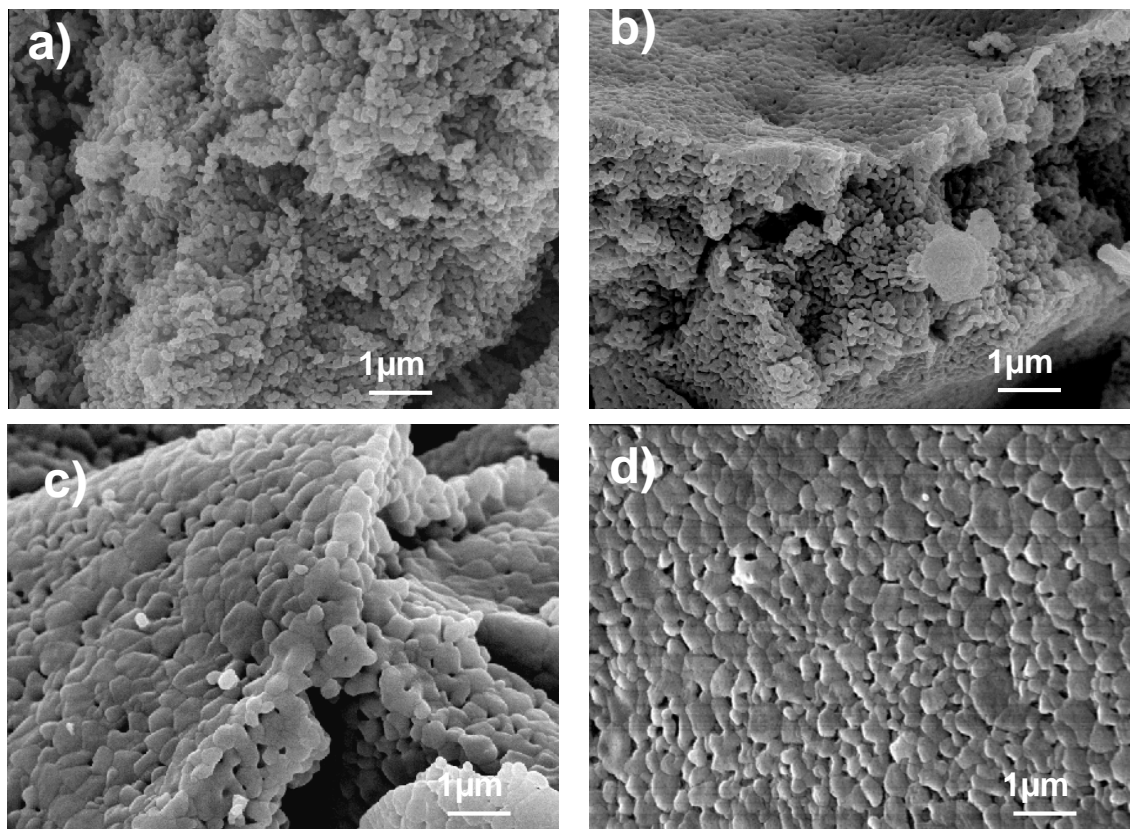


Figura III.19. Micrografías de SEM de las muestras LFTP005 (a), LFTP01 (b), LFTP02 (c), LFTP03 (d).

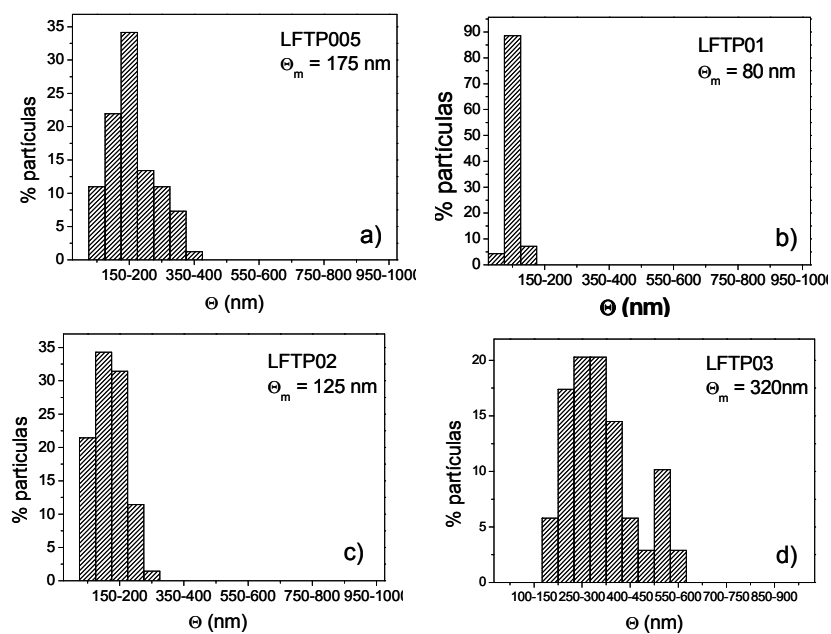
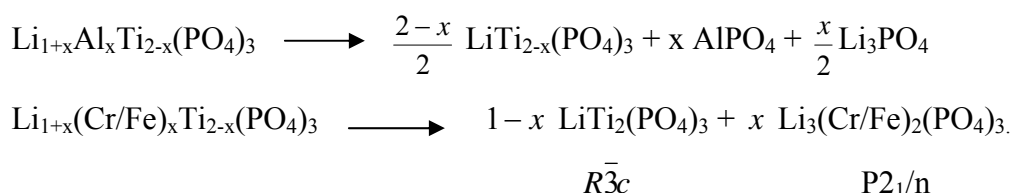


Figura III.20. Distribución del tamaño de partícula y tamaño medio calculado en muestras LFTP005 (a), LFTP01 (b), LFTP02 (c), LFTP03 (d).

III.4. Conclusiones

- Utilizando el método Pechini y calentando a 750°C se han obtenido fases puras tipo Nasicon con simetría romboédrica y grupo espacial $R\bar{3}c$, de composición $Li_{1+x}M_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ para $x \leq 0.4$ cuando $M = Al$ y $x \leq 0.3$ cuando $M = Cr$ o Fe .

- El incremento del contenido de dopante por encima de esos valores conduce a la formación de mezcla de fases conforme a las siguientes reacciones:



- La preparación de los materiales objeto de estudio por un método sol-gel ha permitido el estudio comparativo, por vez primera, de la estabilidad estructural en los distintos sistemas analizados en función de la temperatura de síntesis empleada.

- El refinamiento conjunto de los datos de DRX y DN ha permitido establecer las posiciones en las que se localizan los átomos de litio en la estructura Nasicon, en función de la composición. De esta manera se ha observado que la inserción de litio en el compuesto LTP, provoca su migración desde la cavidad M1 a posiciones generales cercanas a la cavidad M2 (denominada M2'). También se ha encontrado que los átomos de litio localizados en las cavidades M1, sufren una agitación térmica anisotrópica que está favorecida en el plano xy de la estructura y, que les va a permitir desplazarse hacia las cavidades M2', a través del camino de conducción ...M1-M2'-M1-M2'...

- El incremento de la temperatura provoca, en general, el desplazamiento de una pequeña cantidad de iones Li^+ desde la cavidad M1 a la M2'.

- El estudio por SEM del tamaño y la morfología de las partículas ha permitido confirmar que, en condiciones de síntesis idénticas, se forman partículas más pequeñas en muestras LCTP y LFTP. En las muestras LATP se han encontrado partículas con forma geométrica y lados ortogonales debido a la segregación de fases amorfas de litio del tipo Li_3PO_4 . Asimismo, los análisis EDS realizados han revelado una distribución no uniforme del aluminio en muestras LATP con alto contenido de dopante y la existencia de fases en las que no se detecta aluminio, del tipo $LiTi_2(PO_4)_3$, que justifican las observaciones realizadas por DRX.

III.5. Referencias

- [1] H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka y G. Adachi “Ionic Conductivity of Solid Electrolytes Based on Lithium Titanium Phosphate” *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 1023-1027.
- [2] K. Arbi, S. Mandal, J. M. Rojo y J. Sanz “Dependence of Ionic Conductivity on Composition of Fast Ionic Conductors $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$, $0 \leq x \leq 0.7$. A Parallel NMR and Electric Impedance Study” *Chem. Mater.* 14 (2002) 1091-1097.
- [3] S. Wong, P. Newman, A. S. Best, K. M. Nairn, D. R. MacFarlane y M. Forsyth “Towards elucidating microscopic structural changes in Li-ion conductors $\text{Li}_{1+y}\text{Ti}_{2-y}\text{Al}_y[\text{PO}_4]_3$ and $\text{Li}_{1+y}\text{Ti}_{2-y}\text{Al}_y[\text{PO}_4]_{3-x}[\text{MO}_4]_x$ (M = V and Nb): X-ray and ^{27}Al and ^{31}P NMR Studies” *J. Mater. Chem.* 8 (1998) 2199-2203.
- [4] K. M. Nairn, M. Forsyth, M. Greville, D. R. MacFarlane y M. E. Smith “Solid state NRM characterization of lithium conducting ceramics” *Solid State Ionics* 86-88 (1996) 1397-1402.
- [5] Y. Nan, W. E. Lee y P. F. James “Crystallization behavior of $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ glass with TiO_2 , SiO_2 and Al_2O_3 additions” *J. Amer. Cer. Soc.* 75 (1992) 1614-1647.
- [6] A. S. Best, M. Forsyth y D. R. MacFarlane “Stoichiometric changes in lithium conducting materials based on $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$: impedance, x-ray and NMR Studies” *Solid State Ionics* 136-137 (2000) 339-344.
- [7] G. Giacomazzo, H.L. Monaco, G. Artioli, D. Viterbo, M. Milanesio, G. Ferraris, G. Gilli, P. Gilli, G. Zanotti y M. Catti en: Fundamentals of crystallography, capítulo 3, Oxford Science Publications, Oxford, 2011.
- [8] J. Fu “Superionic conductivity of glass-ceramics in the system $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ ” *Solid State Ionics* 96 (1997) 195-200.
- [9] I. Abrahams y E. Hadzifejzovic “Lithium ion conductivity and thermal behaviour of glasses and crystallised glasses in the system $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ ” *Solid State Ionics* 134 (2000) 249-257.
- [10] S. N. Achary, O. D. Jayakumar, K. Tyagi y S. K. Kulshrestha “Preparation, phase transition and thermal expansion studies on low-cristobalite type $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{PO}_4$ ($x=0.0, 0.20, 0.50, 0.80$ and 1.00)” *J. Sol. State Chem.* 176 (2003) 37-46.

- [11] A. Nukui y O. Flörke “Three tridymite structural modifications and cristobalite intergrown in one crystal” *American Mineralogist* 72 (1997) 167-169.
- [12] A. B. Bikov, A. P. Chirkin, N. L. Demyanets, S. N. Doronin, E. A. Genkina A. K. Ivanov-shits, I. P. Kondratyuk, B. A. Maximov, O. K. Melnikov, L. N. Muradyan, V. I. Simonov y V. A. Timofeeva “Superionic conductors $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ (M=Fe, Sc, Cr): synthesis, structure and electrophysical properties” *Solid State Ionics* 38 (1990) 31-52.
- [13] S. C. Abrahams, y J. L. Bernstein “Crystal Structure of the Transition-Metal Molybdates and Tungstates. II. Diamagnetic $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ ” *J. Chem. Physics* 45 (1966) 2745-2750.
- [14] S. Patoux, G. Rousse, J. Leriche, y C. Masquelier “Crystal structure and lithium insertion properties of orthorhombic $\text{Li}_2\text{TiFe}(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Li}_2\text{TiCr}(\text{PO}_4)_3$ ” *Solid State Sciences* 6 (2004) 1113-1120.
- [15] M. Catti, A. Comotti, S. DiBlas y R. M. Ibberson “Extensive lithium disorder in $\text{Li}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ Nasicon by neutron diffraction, and the $\text{Li}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ phase diagram” *J. Mater. Chem.* 14 (2004) 835-839.
- [16] H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka y G. Adachi “Lithium conductivity and sinterability of lithium titanium phosphate system” *Solid State Ionics* 40-41 (1990) 38-42.
- [17] C. Masquelier, A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy y J. B. Goodenough “New Cathode materials for Rechargeable Lithium Batteries: The 3-D Framework Structures $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{XO}_4)_3$ (X = P, As)” *J. Sol. State Chem.* 135 (1998) 228-234.
- [18] C. Masquelier, C. Wurm, C. Rodriguez-Carvajal, J. Gaubicher y J. Nazan, “A Powder Neutron Diffraction Investigation of the Two Rhombohedral NASICON Analogues: $\gamma\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ” *Chem. Mater.* 12 (2000) 525-532.
- [19] M. Catti “A Mixed α/β Superstructure in NASICON Ionic Conductors: Neutron Diffraction Study of $\text{Li}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Li}_2\text{FeZr}(\text{PO}_4)_3$ ” *J. Sol. State Chem.* 156 (2001) 305-312.1
- [20] A. Aatiq, M. Ménétrier, L. Croguennec, E. Suard y C. Delmas “On the structure of $\text{Li}_3\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ ” *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 2971-2978.

- [21] I. S. Anderson, P. J. Brown, J. M. Carpenter, G. Lander, R. Pynn, J. M. Rowe, O. Schärpf, V. F. Sears y B. T. M. Willis en: International Tables of Crystallography Vol. C, capítulo 4, The International Union of Crystallography, Boston, 2006.
- [22] M. A. Paris, A. Martinez-Juarez, J. M. Rojo y J. Sanz “Lithium mobility in the NASICON-type compound $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ by nuclear magnetic resonance and impedance spectroscopies” *J. Phys: condens. matter* 8 (1996) 5355-5366.
- [23] R. D. Shannon “Revised effective ionic radii and systematic studies of the interatomic distances in halides and chalcogenides” *Acta Cryst.* A32 (1976) 751-767.
- [24] C. Delmas, R. Olazcuaga, G. Le Flem y P. Hagemuller “Crystal Chemistry of the $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{L}_x(\text{PO}_4)_3$ (L=Cr, In, Yb) Solid Solutions” *Mat. Res. Bull.* 16 (1981) 285-290.
- [25] J. L. Rodrigo, P. Carrasco, J. Alamo “Thermal expansion of $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ studied by Rietveld method from X-ray diffraction data” *Mater. Res. Bull.* 24 (1989) 611-618.
- [26] M. Sato, T. Suzuki, K. Yoshida, K. Uematsu, K. Toda y Z. Ye “Synthesis and properties of lithium ion conductors $\text{Li}_{3-2x}(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)_2(\text{PO}_4)_3$ ” *J. Alloys and Compounds* 250 (1997) 510-514
- [27] H. Aono y E. Sugimoto “Electrical properties and sinterability of $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ” *Solid State Ionics* 47 (1991) 257-264.
- [28] A. S. Best, K. M. Nairn, P. J. Newman, D. R. MacFarlane, M. Fordyth y M.J.G. Jak “The effect of additives on ceramic materials for lithium solid electrolytes” *J. Aust. Ceramic Soc.* 34 (1998) 236-241.
- [29] X. Xu, Z. Wen, J. Wu y X. Yang “Preparation and electrical properties of NASICON-type structured $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ glass-ceramics by the citric acid-assisted sol-gel method” *Solid State Ionics* 178 (2007) 29-34.
- [30] Ph. Colomban “Gel Technology in Ceramics, Glass-Ceramics and Ceramic-Ceramic Composites” *Ceramics International* 15 (1989) 23-50.

Capítulo IV

Sinterización convencional de los materiales

IV.1. Tratamiento de sinterización y determinación de la densidad

Para llevar a cabo un estudio comparativo entre los distintos dopantes utilizados, se realizó un tratamiento de sinterización convencional equivalente en todos los materiales. Se eligió una temperatura que, de acuerdo con lo reflejado en la bibliografía, facilitara la densificación del polvo en los tres sistemas, y un tiempo de tratamiento lo suficientemente largo para que tuviera lugar el crecimiento de grano. No se añadió a las muestras ningún aglutinante que pudiera facilitar la sinterización, a fin de evitar la aparición de impurezas externas que pudieran afectar al proceso de sinterización.

Las muestras de polvo fueron prensadas en forma de pastilla de 13 mm de diámetro y aproximadamente 1 mm de espesor, utilizando una presión de 150 MPa. Más tarde, estas pastillas se situaron en un crisol de platino y fueron tratadas a 1000°C durante 12 horas, empleándose una velocidad de calentamiento de 10°C/ min. La densidad de las pastillas obtenidas fue determinada a partir de las correspondientes medidas de masa y volumen. Este valor fue comparado con el de la densidad cristalográfica calculada considerando los parámetros de celda obtenidos. Los resultados se muestran en la Tabla IV.1.

Tabla IV.1. Valores de densidad determinados en las muestras sinterizadas.

<i>Muestra</i>	<i>Dens. calculada (g/cm³)</i>	<i>Dens. teórica (g/cm³)</i>	<i>Dens. relativa</i>
LTP-SC	1.563	2.95	43%
LATP005-SC	1.980	2.95	67%
LATP01-SC	1.831	2.94	62%
LATP02-SC	1.784	2.93	61%
LATP03-SC	2.071	2.93	71%
LATP04-SC	1.992	2.93	68%
LATP05-SC	2.353	2.93	80%
LCTP005-SC	1.334	2.96	45%
LCTP01-SC	1.410	2.96	48%
LCTP02-SC	1.563	2.96	53%
LCTP03-SC	1.566	2.96	53%
LCTP05-SC	1.920	2.96	65%
LFTP005-SC	1.414	2.95	48%
LFTP01-SC	1.689	2.95	57%
LFTP02-SC	1.916	2.96	65%
LFTP03-SC	2.029	2.98	68%
LFTP05-SC	1.877	2.98	63%

Según los valores que se exponen en la Tabla IV.1, se obtuvieron valores de densidad que en ningún caso superan el 80% en relación a la densidad teórica, siendo además, significativamente inferiores a los recogidos en la bibliografía [1-3]. Este resultado era predecible ya que, como se ha señalado, el tratamiento de sinterización efectuado en este trabajo no hizo uso de ningún tipo de aglutinante. No obstante, cabe señalar que, como ya describieron Aono y colaboradores en los tres sistemas estudiados se observa, en general, un incremento de la densidad con el valor de x en los tres sistemas estudiados. Además se advierte, en buen acuerdo con los resultados de Aono, una menor densidad en las muestras LCTP-SC con respecto a las LFTP-SC y LATP-SC, siendo en estas últimas donde se han determinado los valores de densidad más elevados [1].

IV.2. Estudio estructural por DRX

Se registraron los datos de DRX de polvo correspondientes a muestras de los materiales sinterizados y los datos fueron refinados por el método Rietveld.

IV.2.1. Sistema $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$

En la Figura IV.1 se presentan los difractogramas recogidos a temperatura ambiente de muestras sinterizadas LATP-SC, del sistema $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ con $0 \leq x \leq 0.5$.

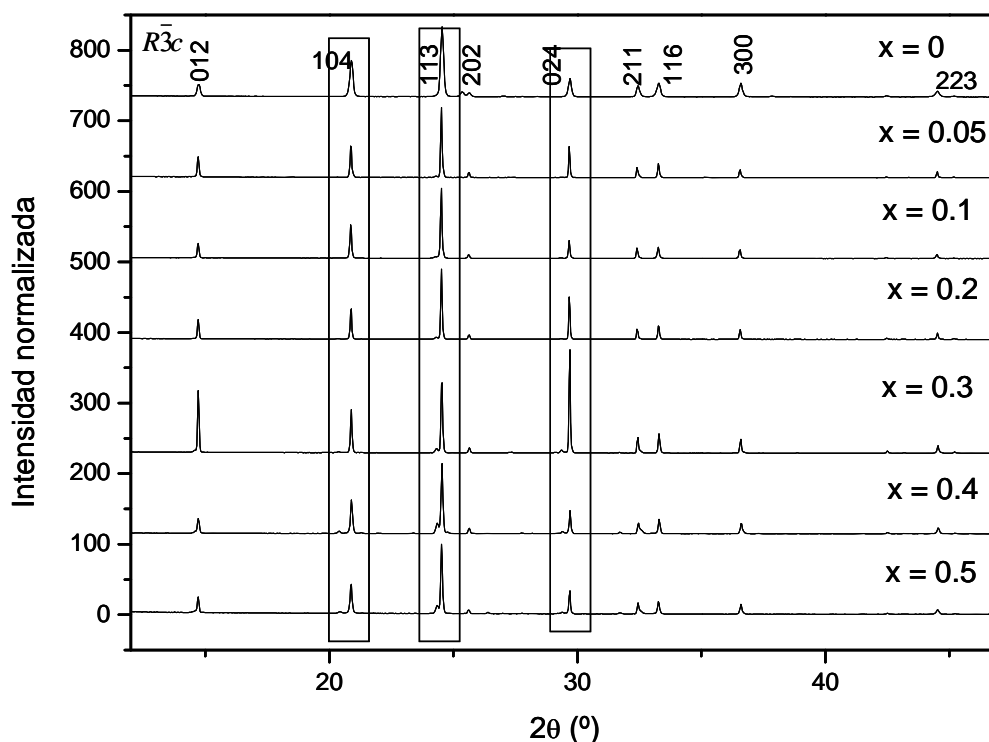


Figura IV.1. Diagramas de DRX registrados a temperatura ambiente en muestras LATP-SC.

Las reflexiones más intensas pueden indexarse en base a una simetría romboédrica de grupo espacial $R\bar{3}c$, asignación que resulta equivalente a la efectuada en los difractogramas de muestras no sinterizadas. Sin embargo, también se aprecia la aparición de pequeñas reflexiones alrededor de los máximos correspondientes a las familias de planos (104), (113) y (024), cuya intensidad aumenta con el incremento de sustitución. En el perfil de difracción de la muestra LATP05-SC también se observa un máximo a $2\theta = 26.38^\circ$ que puede ser asignado a la fase AlPO_4 tipo berlinita de simetría hexagonal. La misma impureza ya había sido observada al analizar el perfil de DRX de la muestra LATP1 calcinada a 950°C (Capítulo III). La Figura IV.2 muestra un detalle amplificado de los diagramas de DRX de muestras LATP03-SC, LATP04-SC y LATP05-SC, donde puede observarse el crecimiento de los máximos adicionales con el contenido de aluminio.

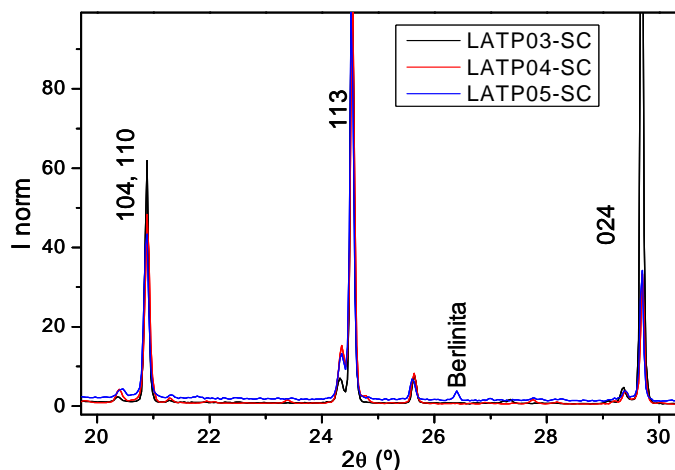


Figura IV.2. Diagrama de DRX de muestras LATP-SC.

La incorporación de metales trivalentes en el compuesto LTP puede provocar sobre el diagrama de DRX los siguientes efectos:

1.- Si el catión metálico se encontrara distribuido aleatoriamente en el cristal formando una solución sólida, los parámetros de red cambiarían y los máximos de difracción se verían desplazados con respecto a su posición original en el LTP.

2.- Si la incorporación del metal sucediera preferentemente en la superficie de los cristales (fronteras de grano) o en un dominio cristalino (impureza atrapada), en este caso, se observarían nuevas reflexiones, correspondientes a fases cuya estructura y simetría pueden ser diferentes a la del LTP.

3.- La aparición de reflexiones de baja intensidad alrededor de los máximos más intensos, puede explicarse como debida a la existencia de algún tipo de orden a largo alcance; es decir, a la presencia de una estructura modulada o a la existencia de maclas no merohédricas. Los dos fenómenos producen efectos similares sobre el diagrama de difracción [5]

Por otra parte, a presencia de reflexiones de baja intensidad alrededor de los máximos más intensos, puede explicarse considerando la existencia de orden a largo alcance; es decir, a la presencia de una estructura modulada o a la existencia de maclas no merohédricas. Los dos fenómenos producen efectos similares sobre el diagrama de difracción [5].

Teniendo en cuenta las consideraciones expuestas, cabe señalar que en 1998 Wong y colaboradores, prepararon compuesto $\text{Li}_{1+y}\text{Ti}_{2-y}\text{Al}_y(\text{PO}_4)_{3-x}(\text{MO}_4)_x$ por reacción en estado sólido a 950°C y, en el diagrama de DRX, observaron por una parte un pequeño desplazamiento de los máximos confirmando la formación de una solución sólida y, por otra parte, la presencia de reflexiones extra debidas a la formación de impurezas [4].

En el análisis de los difractogramas obtenidos en este trabajo y expuestos en la Figura IV.2, los máximos adicionales observados alrededor de los máximos más intensos no presentan una distribución simétrica, lo que descarta la existencia de un fenómeno de orden a largo alcance, por tanto, éstos deben ser consecuencia de la presencia de impurezas. El intento de indexar estos máximos ha conducido a la consideración de un compuesto isoestructural con LTP pero de parámetros reticulares (LTP') distintos, de manera que en los difractogramas registrados en muestras LATP03-SC, LATP04-SC y LATP05-SC tras la sinterización, parece existir una mezcla de al menos dos fases de la misma simetría pero con dimensiones de la red cristalina algo diferentes. En una primera aproximación, para la fase LTP' se tomaron los parámetros de red descritos para la fase de sodio $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (PDF: 00-033-1296) al visualizar la semejanza en los perfiles de difracción. Los análisis químicos realizados no revelaron la presencia de sodio en estas muestras; por esta razón se pensó que la formación de la fase que se visualizaba como impureza en los diagramas de DRX de las muestras sinterizadas, podía estar relacionada con variaciones en la composición del aluminio y del litio existentes en el polvo de las muestras de partida. Los datos de DRX de las muestras LATP03-SC, LATP04-SC y LATP05-SC se estudiaron por un refinamiento Rietveld de dos fases.

El estudio de la fase LTP' se abordó suponiendo diferentes localizaciones para los átomos de litio. Además, se ensayó la localización de los átomos de aluminio en las cavidades M2 de la estructura, tal y como se encuentra recogido en la bibliografía [6]. Aunque los resultados no son concluyentes, ya que necesitan ser contrastados mediante otras técnicas de difracción, se puede señalar que los mejores factores de acuerdo obtenidos en los refinamientos efectuados han mostrado un pequeño porcentaje de la

fase LTP' en la que los átomos de litio y aluminio se encuentran localizados de forma respectiva en las cavidades M1 y M2' y que muestra parámetros de red ($a = 8.48167 \text{ \AA}$ y $c = 21.62649 \text{ \AA}$) ligeramente distintos a los de la LTP ($a = 8.50024 \text{ \AA}$ y $c = 20.86245 \text{ \AA}$). Según los parámetros determinados, la fase LTP' posee una relación c/a más alta (2.55 frente a 2.45) lo que podría estar relacionado con un tamaño más grande de la cavidad M1, tal como ocurre en la fase $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$. La cuantificación en peso de ambas fases en la muestra LATP05-SC resultó ser de un 81.1% para la fase LTP y 18.5% para la fase LTP' y, únicamente en esta muestra, también se encontró un porcentaje de 0.4% de AlPO_4 hexagonal (berlinita). En la Figura IV.3 se muestra el perfil de difracción obtenido en este refinamiento.

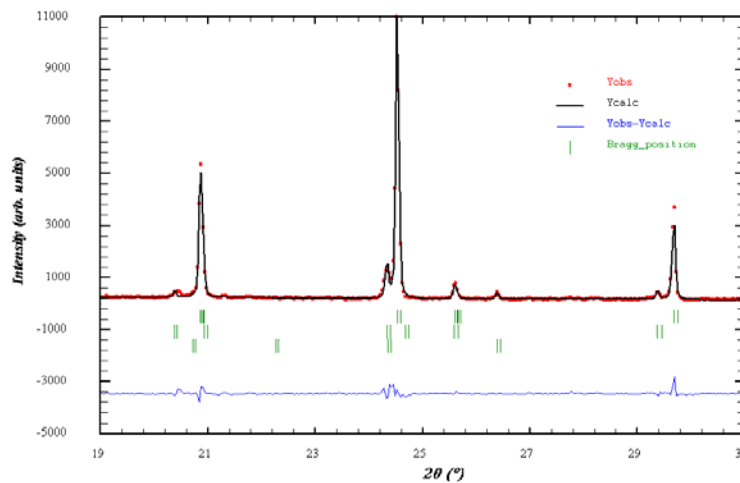


Figura IV.3. Perfil de DRX refinado correspondiente a la muestra LAP05-SC. Se muestran los difractogramas: experimental (rojo), calculado (negro) y la diferencia entre ambos (azul), así como las posiciones de Bragg (verde) de las tres fases.

De manera similar se refinaron los datos de DRX del resto de las muestras LATP-SC y los resultados más significativos se exponen en la Tabla IV.2.

Tabla IV.2. Parámetros de celda, volumen de la fase mayoritaria, factores de acuerdo y % en peso de la segunda fase, obtenidos en el refinamiento de las muestras LATP-SC.

	a (Å)	c(Å)	Vol (Å ³)	R _b	R _{wp}	R _f	% 2º fase LTP'
LiTi₂(PO₄)₃	8.5111(3)	20.8791(11)	1309.83(10)	4.89	19.4	3.72	-
Li_{1.05}Al_{0.05}Ti_{1.95}(PO₄)₃	8.5109(2)	20.8502(6)	1307.94(5)	8.19	24.4	9.15	-
Li_{1.1}Al_{0.1}Ti_{1.9}(PO₄)₃	8.5115(1)	20.8570(6)	1308.55(5)	6.33	24.2	7.26	-
Li_{1.2}Al_{0.2}Ti_{1.8}(PO₄)₃	8.5077(1)	20.8427(5)	1306.51(4)	8.08	16.2	7.26	-
Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃	8.5032(1)	20.8339(3)	1304.56(3)	13.1	37.7	13.1	3.1(2)
Li_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO₄)₃	8.5007(3)	20.8472(9)	1304.64(9)	5.08	21.3	4.41	18.3(4)
Li_{1.5}Al_{0.5}Ti_{1.5}(PO₄)₃	8.4815(5)	21.6251(16)	1305.44(8)	5.77	23.2	6.46	18.5(9)*

* Contiene además un 0.4% en peso de berlinita (AlPO₄ hexagonal).

Puede observarse que los parámetros de red de la fase mayoritaria (LTP) disminuyen al incrementarse el contenido de dopante en el rango de composición $x = 0-0.4$, lo que confirma la existencia de cierto grado de sustitución de titanio por aluminio. Al mismo tiempo el proceso de sinterización favorece, como se ha descrito, la formación de una segunda fase LTP' de parámetros de red algo diferentes, que parece indicar una distribución no uniforme de los iones dentro del cristal y que puede estar relacionada con una baja homogeneidad existente en los polvos de partida en donde, según se ha explicado en el Capítulo III, existe una tendencia a la segregación de fases de estequiometría Li₃PO₄ y AlPO₄.

Empleando la cámara de alta temperatura y con el objetivo de estudiar la cinética de formación de la fase LTP', se registraron datos de DRX de muestras no sinterizadas LATP005 y LATP03 de manera comparativa. Los datos se recogieron a temperaturas comprendidas en el rango 25-1000°C, utilizando una velocidad de calentamiento de 5°C/min, y un tiempo de espera de dos minutos a cada temperatura. La Figura V.5 presenta los diagramas de difracción obtenidos a alta temperatura durante el calentamiento y durante el enfriamiento, para la muestra LATP005 y la Figura IV.6 los correspondientes a la muestra LATP03.

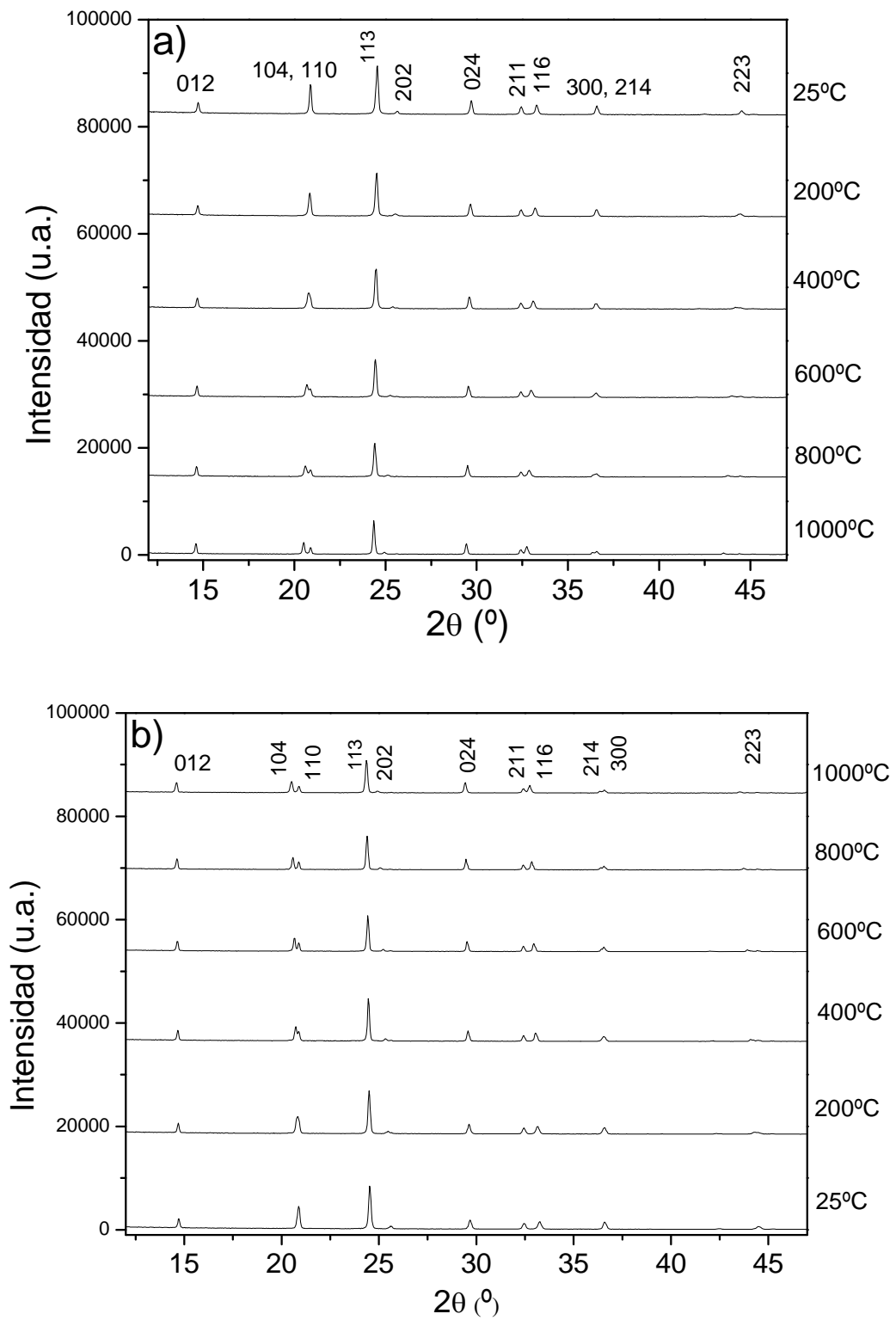


Figura IV.5. Perfiles de DRX de la muestra LATP005 recogidos durante el calentamiento (a) y el enfriamiento (b).

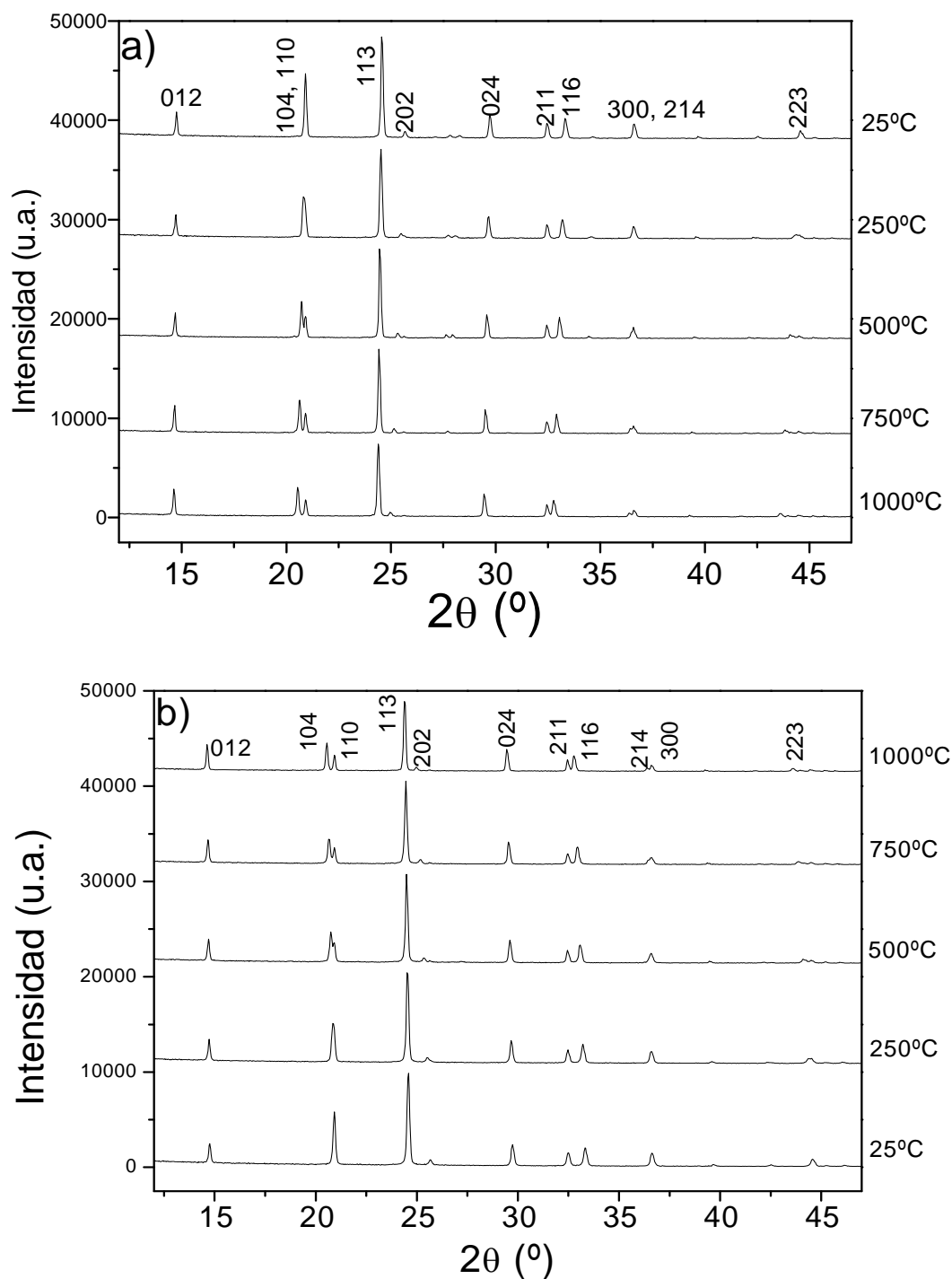


Figura IV.6. Perfiles de DRX de la muestra LATP03 recogidos durante el calentamiento (a) y el enfriamiento (b).

Como muestran las Figuras IV.5 y IV.6, se encontraron patrones de difracción que no muestran el perfil visualizado en las muestras sinterizadas. Este hecho puede explicarse considerando que la propia cinética del calentamiento no ha permitido el proceso o sólo la aplicación de presión y/o el incremento de tiempo de calentamiento va a favorecer la formación de la fase LTP'.

Los experimentos realizados a altas temperaturas han permitido, no obstante, llevar a cabo un estudio de la expansión térmica que puede producirse en materiales de este tipo. En este sentido, una de las características que hacen interesantes a los compuestos tipo Nasicon es el bajo valor de su bajo coeficiente de expansión térmica, que llega a ser incluso negativo en algunos compuestos [7]. J. Alamo estudió la evolución experimentada por los parámetros reticulares con el incremento de la temperatura en compuestos del tipo $AM_2(PO_4)_3$ con $M = \text{Ge, Ti, Sn, Zr}$ y $A = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$ y encontró una variación análoga al considerar el aumento el tamaño de los iones A [8]. En la Figura V.7, publicada por J. Alamo, se observa que en los compuestos de simetría $R\bar{3}c$ se produce una expansión del parámetro c y una contracción del parámetro a tanto con el incremento de la temperatura como con el aumento del tamaño de los iones A. La sustitución del catión A por otros de mayor tamaño va a generar una presión sobre los octaedros $[MO_6]$ y, de la misma manera, el incremento de la temperatura va a originar un aumento de la distancia de enlace A-O. En ambos casos, según el modelo de Alamo, se originan rotaciones cooperativas de los tetraedros $[PO_4]$ y los octaedros $[MO_6]$ que son las responsables del aumento del parámetro c y de la contracción de a .

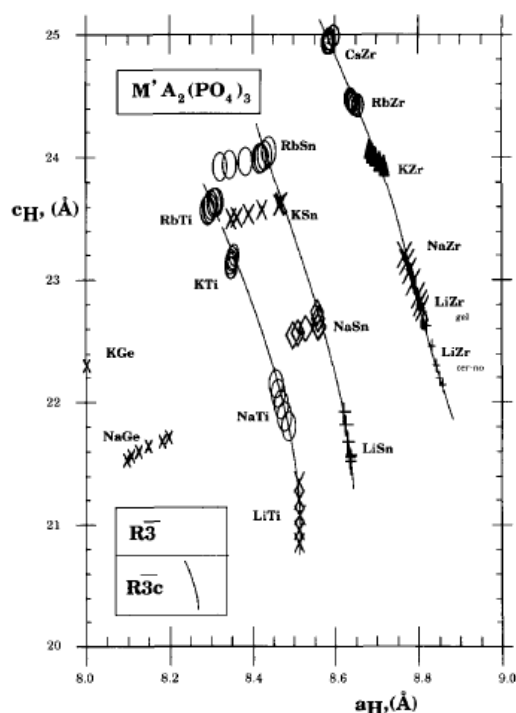


Figura IV.7. Variación de los parámetros reticulares de compuestos $AM(PO_4)_3$ con la temperatura y el tamaño. [8].

Volviendo de nuevo a analizar los perfiles de difracción incluidos en las Figuras IV.5 y IV.6, puede observarse cómo al aumentar la temperatura las reflexiones correspondientes a las familias de planos (104) y (100) se desdoblan y a la vez, los máximos (211) y (116) tienden a aproximarse. Los cambios ocurridos en el perfil de difracción son reversibles, como se justifica al observar los diagramas obtenidos durante el enfriamiento y son debidos a un proceso de dilatación térmica.

Los datos de DRX de alta temperatura, también se refinaron por el método Rietveld situando los átomos de litio en las cavidades M1 de la estructura. Las Tablas IV.3 y IV.4 presentan los parámetros de celda y las coordenadas atómicas que se han obtenido en el refinamiento de las muestras LATP005 Y LATP03.

Tabla IV.3. Parámetros de celda, coordenadas atómicas y factores de acuerdo obtenidos en el refinamiento en una muestra LATP005.

		25°C	200°C	500°C	800°C	1000°C
a (Å)		8.5056(4)	8.5069(4)	8.5110(4)	8.5139(5)	8.5105(3)
c (Å)		20.8468(12)	20.9368(12)	21.1075(12)	21.2999(15)	21.4372(10)
c/a		2.45	2.46	2.48	2.50	2.52
V (Å ³)		1306.10(11)	1312.16(11)	1324.13(12)	1337.11(15)	1344.65(9)
Ti	z	0.1413(1)	0.1418(1)	0.1422(1)	0.1425(2)	0.1428(8)
P	x	0.2900(5)	0.2891(5)	0.2884(4)	0.2863(5)	0.2866(5)
	x	0.1868(9)	0.1851(8)	0.1802(7)	0.1763(7)	0.1758(7)
O1	y	0.9938(9)	0.9909(9)	0.9844(8)	0.9118(9)	0.9759(9)
	z	0.1890(3)	0.1894(3)	0.1913(3)	0.1918(3)	0.1926(3)
	x	0.1879(7)	0.1880(7)	0.1834(6)	0.1911(7)	0.1915(7)
O2	y	0.1616(7)	0.1625(7)	0.1627(6)	0.1638(7)	0.1648(7)
	z	0.0798(3)	0.0807(3)	0.0825(3)	0.0852(4)	0.0870(3)
R_b		6.27	5.42	4.30	5.28	6.66
R_{wp}		18.4	18.8	18.4	20.3	20.9
R_f		5.95	5.60	4.62	5.76	8.64

Tabla IV.4. Parámetros de celda, coordenadas atómicas y factores de acuerdo obtenidos en el refinamiento en una muestra LATP03.

		25°C	250°C	500°C	750°C	1000°C
a (Å)		8.5024(4)	8.5052(4)	8.5085(4)	8.5096(4)	8.5083(3)
c (Å)		20.8472(14)	20.9618(13)	21.1059(11)	21.2610(11)	21.4323(9)
c/a		2.45	2.46	2.48	2.50	2.52
V (Å ³)		1305.14(13)	1313.18(13)	1323.26(11)	1333.33(11)	1343.35(8)
Ti	z	0.1413(1)	0.1417(2)	0.1423(2)	0.1423(2)	0.1431(2)
P	x	0.2894(5)	0.2895(5)	0.2880(5)	0.2884(5)	0.2860(5)
	x	0.1856(9)	0.1824(8)	0.1786(7)	0.1755(7)	0.1738(7)
O1	y	0.9958(10)	0.9913(9)	0.9851(9)	0.9798(9)	0.9760(9)
	z	0.1883(3)	0.1896(3)	0.1904(3)	0.1916(3)	0.1915(3)
	x	0.1874(8)	0.1881(7)	0.1890(7)	0.1921(7)	0.1898(7)
O2	y	0.1623(8)	0.1640(7)	0.1641(7)	0.1646(7)	0.1615(8)
	z	0.0804(4)	0.0817(3)	0.0838(3)	0.0853(3)	0.0845(3)
R_b		5.35	6.21	6.53	5.94	8.08
R_{wp}		18.6	19.2	19.6	20.3	21.5
R_f		5.07	6.86	8.11	7.94	12.8

Como las distancias interplanares en el sistema hexagonal cumplen la relación:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3a^2}(h^2 + k^2 + hk) + \frac{l^2}{c^2} \quad \text{Ecuación IV.1}$$

el desplazamiento observado en algunos máximos de difracción con el incremento de la temperatura es debido a un cambio en el valor de los parámetros de celda, de manera que la relación c/a en todos los casos tiende a aumentar, tal y como se desprende de la observación de las Tablas IV.3 y IV.4. En la Figura IV.8 se presenta, asimismo, la variación de los parámetros y del volumen de celda con la temperatura para las muestras LATP005 y LATP03, donde se observa claramente cómo el parámetro c se incrementa de forma ostensible con la temperatura, mientras que la variación del parámetro a es muy pequeña.

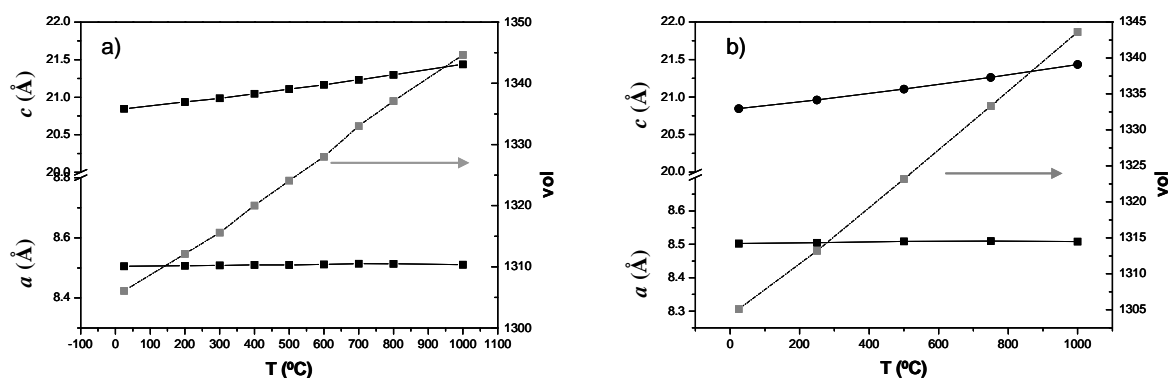


Figura IV.8. Variación de los parámetros y del volumen de red con la temperatura en muestras LATP005 (a) y LATP03 (b).

Los coeficientes de expansión térmica lineal de los parámetros de la red a , c y del volumen se calcularon según la ecuación:

$$\alpha = \frac{l_2 - l_1}{l_1(T_2 - T_1)} \quad \text{Ecuación IV.2}$$

donde l_2 y l_1 pueden representar a los parámetros a , c o al volumen de celda a las temperaturas T_2 y T_1 respectivamente. Los estudios que se han publicado, relativos a la

evolución que los parámetros de red experimentan con la temperatura en compuestos tipo Nasicon de distinta simetría, han mostrado que los compuestos que cristalizan en el grupo espacial $R\bar{3}c$ poseen un factor de expansión térmica en el eje c (α_c) positivo y un factor de expansión térmica en a (α_a) negativo. Por el contrario, los compuestos que cristalizan en el grupo espacial $R\bar{3}$ se comportan de manera opuesta [9]. No obstante, se ha de señalar que el efecto de la expansión térmica en compuestos de este tipo también va a depender, en gran medida, del método de síntesis utilizado para su aislamiento. De este modo se encuentra, por ejemplo, que el compuesto $\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.25}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ experimenta una ligera expansión en el eje c con la temperatura en muestras de este material preparadas por el método cerámico, pero un coeficiente de expansión cero en las que se han sintetizado por procesos por sol-gel [7, 10]. En este trabajo se han obtenido coeficientes de expansión térmica lineal equivalentes en las muestras analizadas, con valores de $\alpha_c \sim \alpha_{\text{vol}} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, en buen acuerdo con lo descrito en la bibliografía, mientras que el factor de expansión térmica en el eje a ha sido $\alpha_a \sim 0 \text{ K}^{-1}$. Se pone de manifiesto que el valor de estos parámetros va a venir influenciado por el método utilizado en la obtención de fases tipo Nasicon.

En las Tablas IV.5 y IV.6 se exponen las distancias y ángulos de enlace más significativos que se han determinado en los refinamientos de los datos de DRX. Se observa que las distancias Ti-O y P-O se mantienen prácticamente constantes dentro del error, sin embargo, son las distancias Li-O2 las que sufren un cambio más significativo, incrementándose un 7% en LATP005 y un 8 % en LATP03 desde 25 a 1000°C. Con la temperatura, la distancia entre caras en el octaedro $[\text{LiO}_6]$ a lo largo del eje c se alarga, mientras que el octaedro $[\text{TiO}_6]$ sufre una ligera contracción. También se observa cómo los ángulos O2-Li-O2 disminuyen sensiblemente. Estas variaciones van a provocar el aumento de tamaño de la cavidad M1 con la temperatura en buen acuerdo con modelo de J. Álamo, tal y como se muestra en la Figura IV.9.

Tabla IV.5. Distancias y ángulos de enlace más significativos obtenidos en los refinamientos Rietveld a distintas temperaturas para la muestra LATP005.

T (°C)	25	250	500	750	1000
Li-O2(Å)	2.239(5)	2.261(7)	2.306(6)	2.370(8)	2.412(7)
Ti-O1(Å)	1.898(8)	1.898(8)	1.910(5)	1.917(8)	1.932(7)
Ti-O2(Å)	1.972(6)	1.973(7)	1.968(7)	1.952(8)	1.941(6)
P-O1(Å)	1.531(7)	1.526(7)	1.509(7)	1.508(7)	1.500(7)
P-O2(Å)	1.540(5)	1.540(5)	1.536(5)	1.535(5)	1.529(5)
O2-Li-O2	70.9(3)	70.3(3)	69.2(3)	67.7(3)	66.6(3)
O1-Ti-O1	95.0(7)	94.9(7)	93.4(6)	92.8(6)	92.4(6)
O2-Ti-O2	82.3(4)	82.5(4)	83.4(4)	85.1(4)	86.0(4)
O1-P-O1	112.4(7)	112.7(7)	111.0(7)	112.1(7)	112.0(7)
O2-P-O2	110.7(6)	109.8(6)	110.0(5)	109.1(6)	109.0(6)

Tabla IV.6. Distancias y ángulos de enlace más significativos obtenidos en los refinamientos Rietveld a distintas temperaturas para la muestra LATP03.

T (°C)	25	200	500	800	1000
Li-O2(Å)	2.248(7)	2.282(8)	2.327(8)	2.373(8)	2.407(7)
Ti-O1(Å)	1.872(8)	1.881(8)	1.884(8)	1.901(6)	1.899(6)
Ti-O2(Å)	1.964(7)	1.965(8)	1.952(8)	1.953(8)	1.922(7)
P-O1(Å)	1.550(7)	1.538(7)	1.532(7)	1.526(7)	1.527(7)
P-O2(Å)	1.542(5)	1.531(8)	1.535(7)	1.516(5)	1.551(8)
O2-Li-O2	70.7(4)	69.8(3)	68.5(3)	67.9(3)	65.8(3)
O1-Ti-O1	94.7(7)	94.1(7)	93.7(6)	92.6(6)	93.0(6)
O2-Ti-O2	83.6(5)	83.4(4)	84.3(4)	85.5(4)	85.6(4)
O1-P-O1	111.6(7)	110.8(7)	111.0(7)	110.1(1)	112.0(7)
O2-P-O2	109.0(6)	109.2(6)	108.7(6)	110.3(6)	109.8(6)

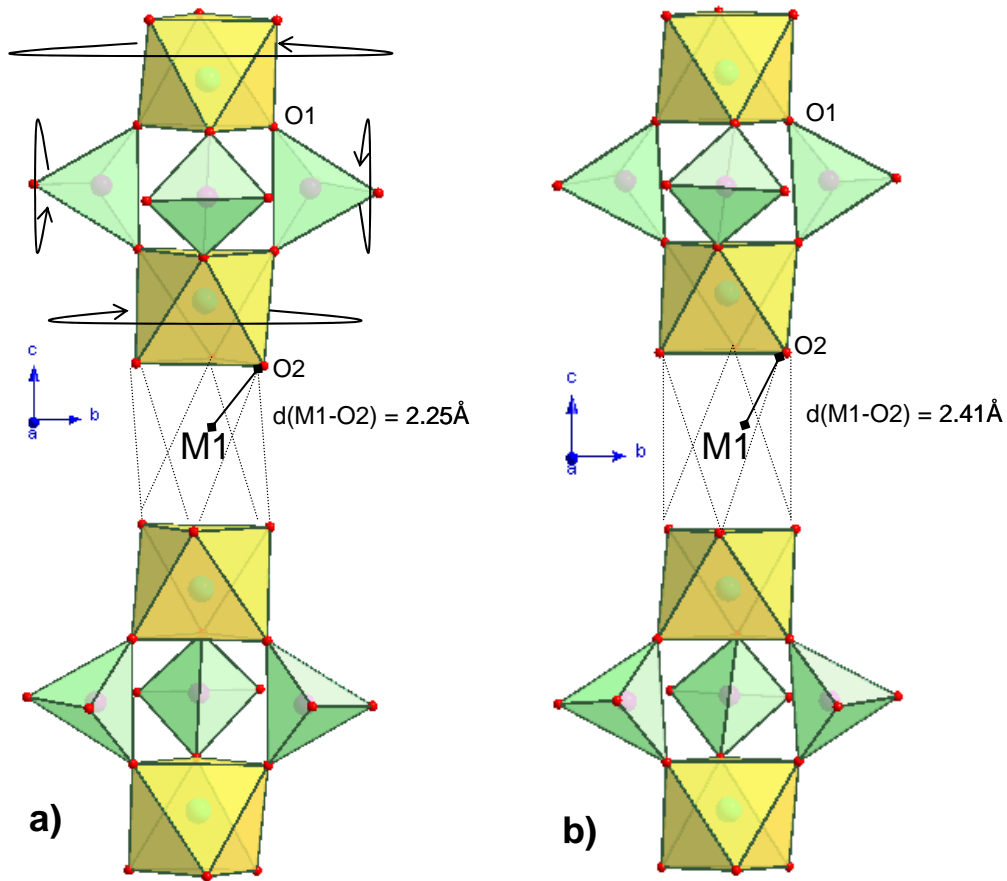


Figura IV.9. Perspectiva de la estructura tipo Nasicon observada en la muestra LATP03, donde se visualizan los poliedros a lo largo del eje c a 25°C (a) y 1000°C (b).

VI.2.2. Sistemas $\text{Li}_{1+x}(\text{Cr/Fe})_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$

En la Figura IV.10 a y b se presentan los diagramas de DRX recogidos a temperatura ambiente de muestras LCTP-SC y LFTP-SC, de composición $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ con $0 \leq x \leq 0.3$.

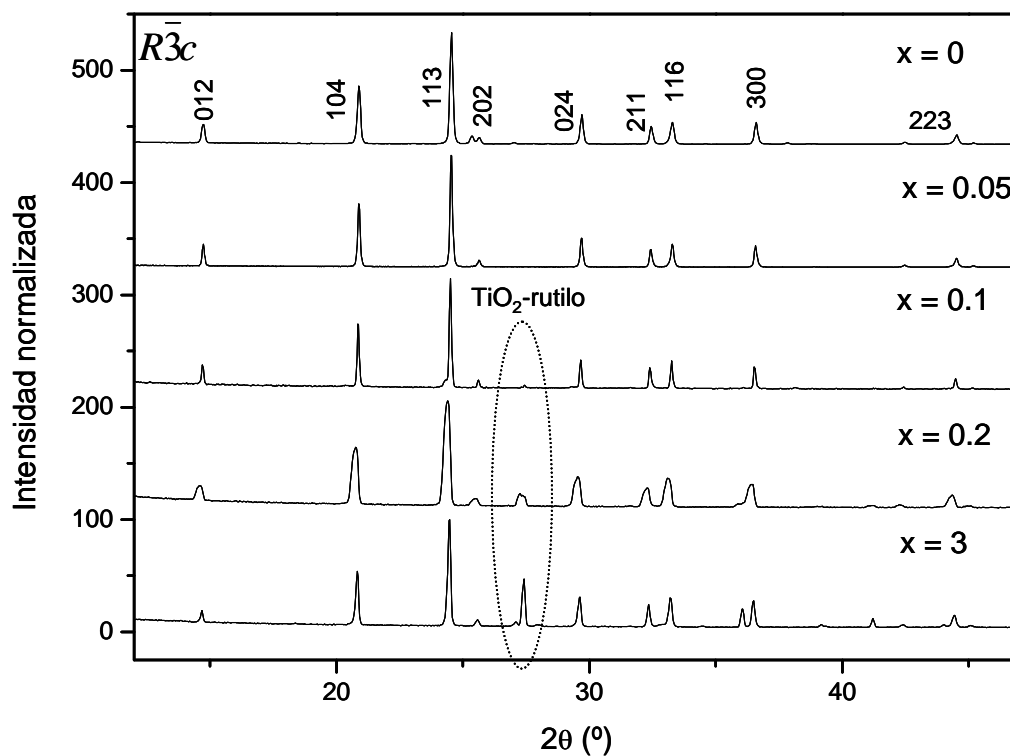
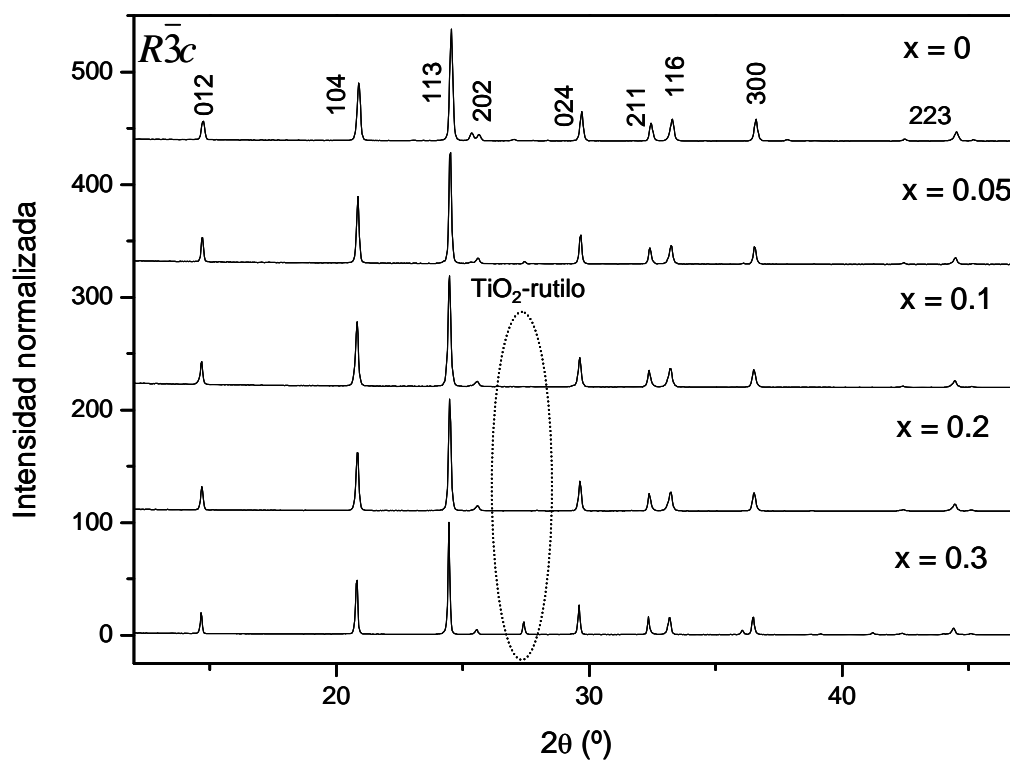


Figura IV.10. Diagramas de DRX de muestras LCTP-SC (a) y LFTP-SC (b).

Las reflexiones más intensas se han podido indexar nuevamente en base a una simetría romboédrica y grupo espacial $R\bar{3}c$. Sin embargo, puede observarse que los perfiles de difracción de muestras con alto contenido de dopante, en concreto, aquellas con un contenido de cromo $x = 0.3$ y de hierro $x \geq 0.2$, incluyen como impureza una cantidad significativa de la fase TiO_2 -rutilo. Se ha cuantificado la cantidad de rutilo presente por medio de un refinamiento Rietveld de dos fases y los resultados obtenidos, junto con los parámetros de celda y factores de acuerdo, se exponen en la Tabla IV.7.

Tabla IV.7. Parámetros de celda, factores de acuerdo de la fase mayoritaria y % en peso de TiO_2 obtenidos en los refinamientos Rietveld de muestras LCTP-SC y LFTP-SC.

	a (Å)	c(Å)	Vol (Å ³)	R _b	R _{wp}	R _f	% TiO ₂
LiTi₂(PO₄)₃	8.5111(3)	20.8791(11)	1309.83(10)	4.89	19.4	3.72	-
Li_{1.05}Cr_{0.05}Ti_{1.95}(PO₄)₃	8.5141(5)	20.8821(12)	1310.95(12)	5.35	21.3	4.25	1.8(5)
Li_{1.1}Cr_{0.1}Ti_{1.9}(PO₄)₃	8.5151(4)	20.8902(10)	1311.77(11)	4.38	15.9	3.53	-
Li_{1.2}Cr_{0.2}Ti_{1.8}(PO₄)₃	8.5164(3)	20.8896(9)	1312.11(8)	2.49	15.1	2.37	-
Li_{1.3}Cr_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃	8.5194(1)	20.8984(6)	1313.61(5)	5.39	17.6	3.03	6.2(1)
Li_{1.05}Fe_{0.05}Ti_{1.95}(PO₄)₃	8.5140(1)	20.8704(3)	1310.16(2)	4.35	16.6	2.95	-
Li_{1.1}Fe_{0.1}Ti_{1.9}(PO₄)₃	8.5183(3)	20.8689(10)	1311.40(9)	10.4	28.6	4.70	1.3(2)
Li_{1.2}Fe_{0.2}Ti_{1.8}(PO₄)₃	8.5210(3)	20.8689(10)	1312.24(10)	6.01	20.3	3.30	6.9(5)
Li_{1.3}Fe_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃	8.5288(3)	20.8935(9)	1316.20(8)	8.70	21.9	3.75	17.1(3)

En general, se visualiza que los parámetros y el volumen de red aumentan con la concentración de dopante. Esta variación es más significativa en las muestras LFTP-SC lo que, en buen acuerdo con el mayor radio iónico del Cr^{3+} y Fe^{3+} , pone de manifiesto la existencia de cierto grado de sustitución del titanio en estas muestras. No obstante, en las muestras donde existe segregación de TiO_2 , la composición nominal, $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, se rompe para pasar ahora a formar ahora fases de compuestos no estequiométricos.

Teniendo en cuenta la proporción de la fase TiO_2 -rutilo que se ha determinado en los refinamientos y tomando la densidad de este material como 4.218g/cm^3 ; se ha recalculado la densidad relativa de las muestras en las que está presente esta impureza dando como resultado valores menores que los mostrados en la Tabla IV.1: 45% en LCTP005-SC, 51% en LCTP03-SC, 57% en LFTP01-SC, 63% en LFTP02-SC y 65% en LFTP03-SC.

IV.3. Estudio microestructural y morfológico por SEM

La microestructura de los materiales procesados a 1000°C por SC fue analizada por SEM, tomando imágenes de su superficie de fractura. Se presentan a continuación imágenes de las diferentes muestras tomadas a 1500 aumentos, con el objeto de facilitar la comparativa. En algunos casos se muestran además imágenes registradas a mayores aumentos para poder ilustrar la descripción. En la Figura IV.11 se presentan micrografías tomadas a distintos aumentos de la muestra LTP-SC.

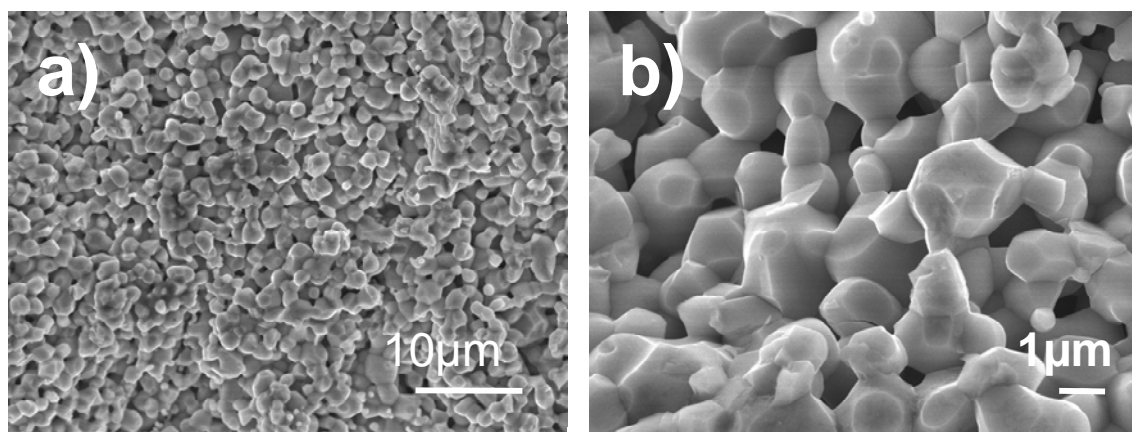


Figura IV.11. Micrografías SEM de la superficie de fractura de la muestra LTP-SC tomadas a 1500 (a) y 15000 (b) aumentos.

A partir de las micrografías registradas se ha medido un tamaño de grano medio de $1\mu\text{m}$. Los resultados obtenidos indican que la sinterización está lejos de ser completa, como se podía predecir al considerar el valor de densidad relativa determinado en la muestra (43%). Como se observa en la Figura IV.11, existen grandes zonas porosas que separan grupos de partículas. A mayores aumentos (Figura IV.11b), se puede apreciar la formación de cuellos entre los granos como consecuencia de la densificación. Las partículas más pequeñas conservan la forma esférica; sin embargo, se puede asimismo apreciar la formación de partículas poligonales de mayor tamaño como consecuencia del crecimiento de grano. En las zonas más densas se observan partículas que exhiben caras hexagonales. Por comparación con las imágenes de la muestra LTP tomadas antes de la sinterización (Figura III.15a), se ha de indicar que el proceso de sinterización convencional llevado a cabo origina la formación de caras en las partículas en virtud de mecanismos de densificación y de crecimiento de grano.

En la Figura IV.12 se exponen micrografías tomadas a 1500 aumentos en la superficie de fractura de pastillas LATP-SC con $x = 0.05-0.5$. En las imágenes se muestran partículas mejor sinterizadas que las existentes en la muestra LTP. Por otra parte también se puede visualizar que el aumento de la concentración de aluminio da lugar a una microestructura bimodal que muestra partículas bien sinterizadas de un tamaño comprendido entre 1 y $2\mu\text{m}$. En algunas zonas estas partículas conservan la morfología ortogonal, estando además separadas por partículas mucho más grandes, de entre $10-20\mu\text{m}$, que se han formado como consecuencia de un crecimiento de grano discontinuo. La proporción de porosidad es inferior a la encontrada en la muestra LTP-SC, en buen acuerdo con los valores determinados de densidad, de entre el 68 y el 80%. La formación de partículas de gran tamaño es consecuencia del apilamiento, por efecto de la presión, de granos con la misma orientación dando lugar a agrupaciones en las que, a mayor temperatura, los límites de grano desaparecen y se crea una sola partícula de tamaño mayor. En zonas donde puedan existir impurezas atrapadas o gran concentración de defectos, el movimiento de las fronteras de grano queda inhibido durante las primeras etapas de la sinterización, haciendo que no se favorezca la unión de dos granos adyacentes a través de los mismos planos cristalinos [11] De esta forma, la

presencia de heterogeneidades en la composición origina la formación de microestructuras bimodales.

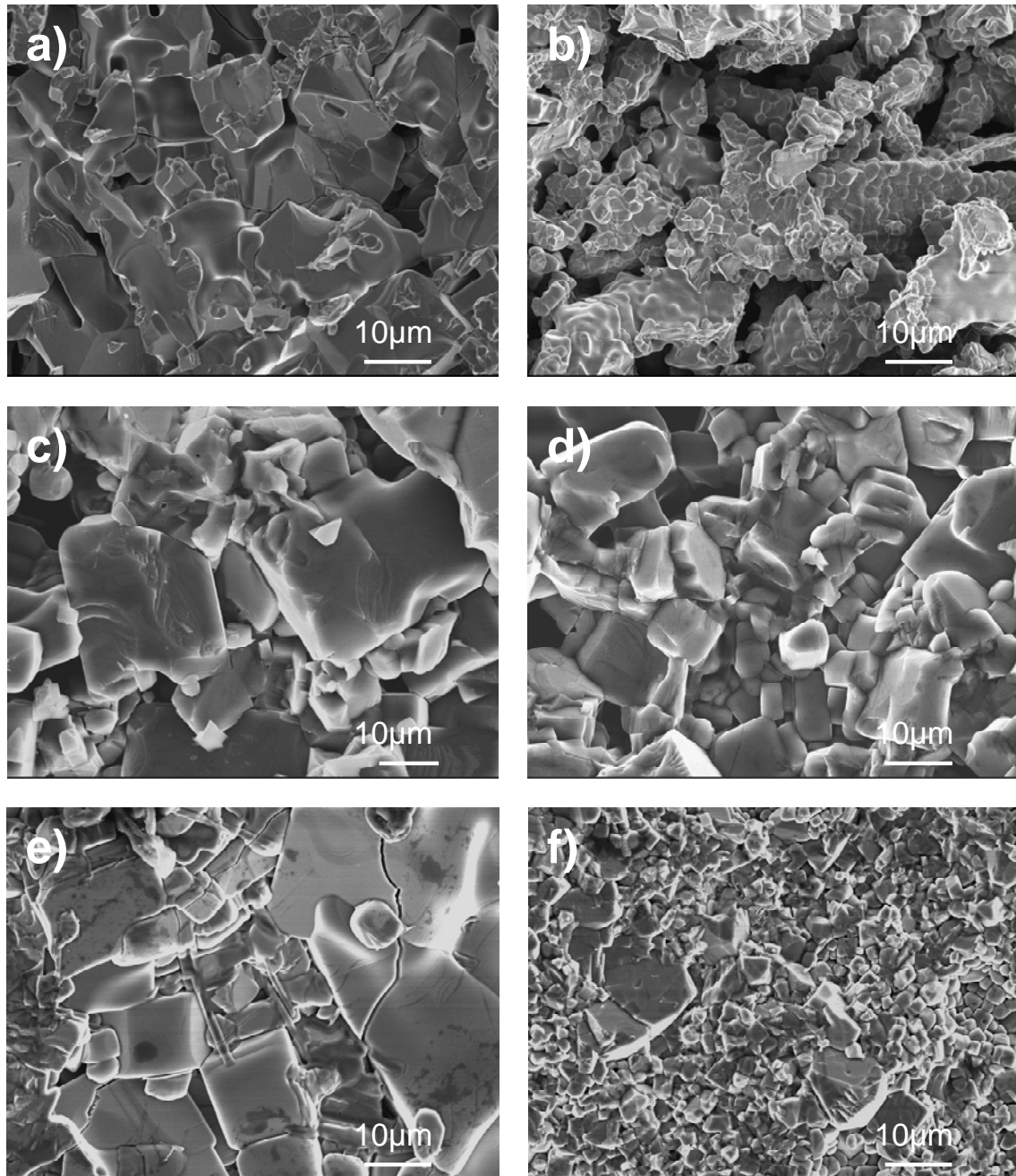


Figura IV.12. Micrografías SEM tomadas en la superficie de fractura de muestras LATP005-SC (a), LATP01-SC (b), LATP02-SC (c), LATP03-SC (d), LATP04-SC (e) y LATP05-SC (f).

En la Figura IV.13 se presentan micrografías de las muestras LCTP-SC con $x = 0.05-0.3$, en donde se aprecia una morfología más parecida a la encontrada en la muestra LTP-SC. Se observan partículas más o menos esféricas de tamaños medios comprendidos entre 750 y 900 nm, que se incrementan con el contenido de dopante. En comparación con las partículas observadas en las muestras no sinterizadas (Figura III.17), éstas, en general, son ahora más grandes y angulosas, lo que evidencia que haya tenido lugar un proceso de densificación durante la sinterización. No obstante, en todas las composiciones analizadas también se ha observado la existencia de una pequeña proporción de partículas más pequeñas, de tamaño equivalente al encontrado en las no sinterizadas. La Figura IV.14 muestra, a modo de ejemplo, una ampliación a 10000 aumentos de la muestra LCTP03-SC. El grado de sinterización es bajo e irregular y se concentra en pequeñas zonas que ocupan una superficie más amplia cuanto mayor es la concentración de cromo en la muestra.

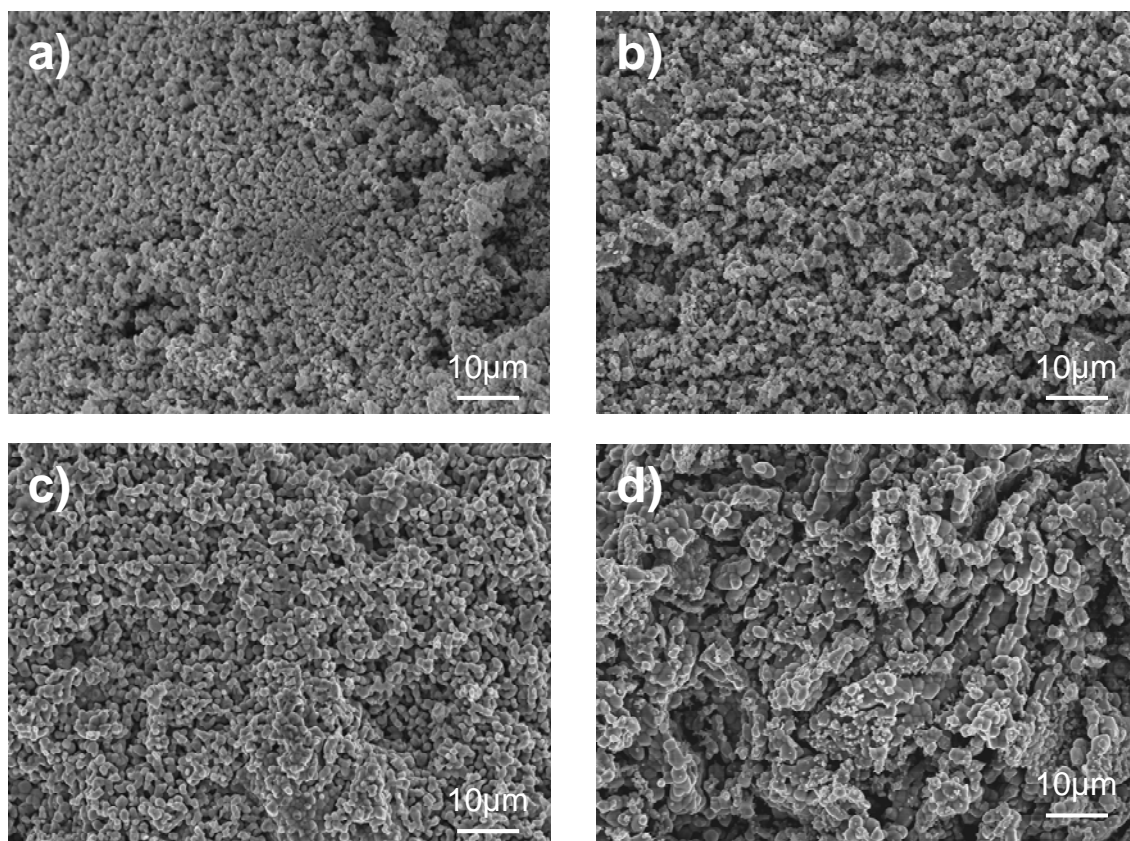


Figura IV.13. Micrografías SEM tomadas en la superficie de fractura de muestras LCTP005-SC (a), LCTP01-SC (b), LCTP02-SC (c), LCTP03-SC (d).

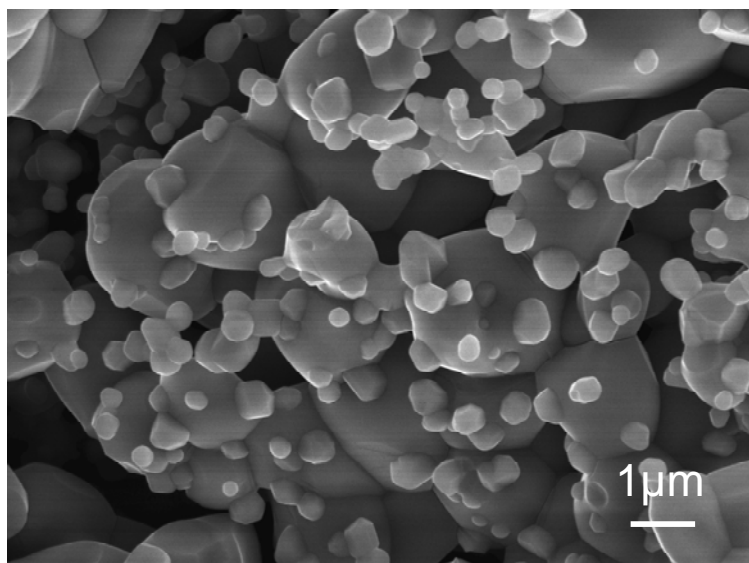


Figura IV.14. Imagen de la superficie de fractura de la muestra LCTP03-SC tomada a 10000 aumentos donde se observa la existencia de partículas de dos tamaños distintos.

En la Figura IV.15 se presentan imágenes tomadas en la superficie de fractura de las pastillas LFTP-SC, pudiéndose observar partículas de morfología similar a las encontradas en las fases de cromo, aunque con un grado de porosidad inferior, en buen acuerdo con los valores de densidad determinados (Tabla IV.1). Como bien se aprecia en la Figura IV.15, en las muestras LFTP02-SC y LFTP03-SC las partículas se encuentran mucho más sinterizadas y son algo más grandes (2 μm). Ha sido en estas composiciones donde por DRX se ha observado la presencia de una proporción considerable de TiO₂-rutilo (véase Tabla IV.7) y, según han señalado algunos autores, puede ser que la existencia de esta impureza favorezca el proceso de sinterización [2, 12].

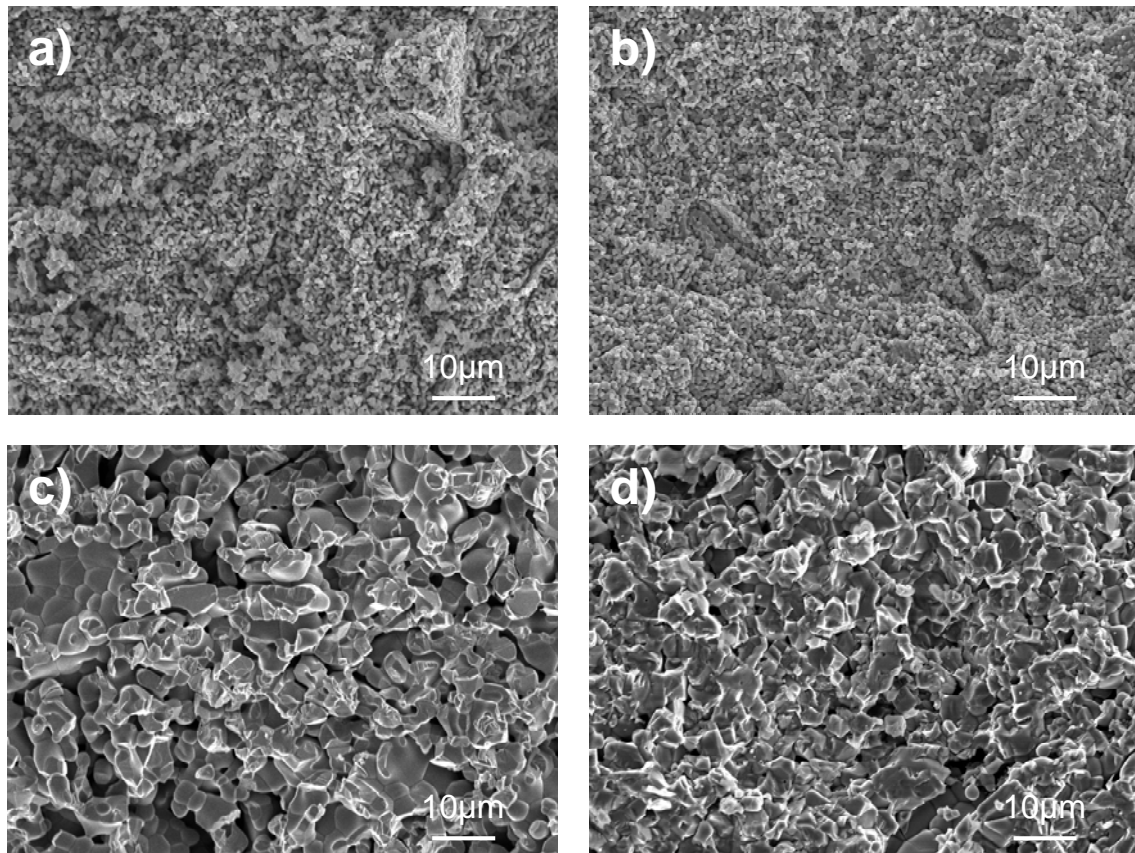


Figura IV.15. Micrografías SEM tomadas en la superficie de fractura de las muestras LFTP005-SC (a), LFTP01-SC (b), LFTP02-SC (c), LFTP03-SC (d).

IV.4. Conclusiones

- Se ha realizado un proceso de sinterización convencional en muestras de distinta composición $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}$), consistente en la aplicación en frío de una presión de 150MPa y en el posterior tratamiento térmico a 1000°C durante 12 horas. Este tratamiento ha originado materiales que muestran densidades relativas de entre el 43 y el 80%, en función de la composición.
- En general, las muestras sustituidas con aluminio presentan los mayores valores de densidad y las sustituidas con cromo, los menores. En todos los sistemas analizados en este trabajo, la densidad aumenta con el grado de sustitución.
- El estudio de los diagramas de DRX, de las muestras sinterizadas han puesto de manifiesto la formación de distintas impurezas durante el proceso de sinterización. En el sistema $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ se han observado algunas reflexiones alrededor de los máximos más intensos cuya intensidad aumenta con el contenido de aluminio. Estas reflexiones sugieren la existencia de distintos una nueva fase, en la que los iones Al^{3+} se distribuyen de diferente manera en las posiciones del titanio y en las cavidades M2 de la estructura. En los sistemas $\text{Li}_{1+x}(\text{Cr/Fe})_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, se ha observado la formación de la fase TiO_2 -rutilo para concentraciones de Cr $x = 0.3$ y de Fe $x \geq 0.2$, lo que pone de manifiesto la existencia de no estequiometría en algunas de las muestras analizadas.
- El estudio por DRX de alta temperatura de muestras de composición $\text{Li}_{1.05}\text{Al}_{0.05}\text{Ti}_{1.95}(\text{PO}_4)_3$ y $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.7}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ revelan la existencia de fases que presentan bajo coeficiente de dilatación térmica, lo que provoca que la cavidad M1 aumente su tamaño incrementándose así el parámetro c .
- El estudio por SEM de la superficie de fractura de muestras sinterizadas ha revelado, la existencia de los procesos de densificación y crecimiento de grano durante la sinterización. La morfología encontrada difiere de un sistema a otro, de manera que mientras que en las muestras sustituidas con aluminio tiene lugar un crecimiento de grano anormal, en las de cromo la sinterización ocurre sólo de modo parcial.

IV.5. Referencias

- [1] H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadoka, N. Imanaka y G. Adachi “Ionic conductivity and sinterability of lithium titanium phosphate system” *Solid State Ionics*, 41 (1990) 38-42.
- [2] J. Wolfestine, J. L. Allen, J. Summer y J. Sakamoto “Electrical and mechanical properties of hot-pressed versus sintered $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ” *Solid State Ionics* 180 (2009) 961-967.
- [3] H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka y G. Adachi “Electrical property and sinterability of $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ mixed with lithium salt (Li_3PO_4 or Li_3BO_3)” *Solid State Ionics* 47 (1991) 257-264.
- [4] S. Wong, P. J. Newman, A. S. Best, K. N. Nairn, D. R. MacFarlane y M. Forsyth “Towards elucidating microscopic structural changes in Li-ion conductors $\text{Li}_{1+y}\text{Ti}_{2-y}\text{Al}_y[\text{PO}_4]_3$ and $\text{Li}_{1+y}\text{Ti}_{2-y}\text{Al}_y[\text{PO}_4]_{(3-x)}[\text{MO}_4]_{(x)}$ (M = V and Nb): X-ray and Al^{27} and P^{31} NMR Studies” *J. Mater. Chem.* 8 (1998) 2199-2203.
- [5] Werner Massa en *Crystal Structure determination* Springer-Verlag Berlin, 2002 Capítulo 11.
- [6] H. Aono, “Studies on Li^+ ionic conducting solid electrolyte composed of Nasicon-type structure” Tesis doctoral (1994).
- [7] R. I. Woodcock, David A., Lightfoot, Philip y Smith “Powder neutron diffraction studies of three low thermal expansion phases in the NZP family: $\text{K}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Ba}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.25}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$,” *J. Mat. Chem.* 9 (1999) 2631-2636.
- [8] J. Alamo “Chemistry and properties of solids with the [NZP] skeleton” *Solid State Ionics* 63-65 (1993) 547-561.
- [9] Woodcock, David A., Lightfoot, Philip y Ritter, Clemens “Mechanism of low thermal expansion in the cation-ordered nasicon structure” *Chem. Commun.* (1998) 107-108.
- [10] S. Y. Limaye, D. K. Agrawal y H. A. McKinstry “Synthesis and thermal expansion of $\text{MZr}_4\text{P}_6\text{O}_{24}$ (M= Mg, Ca, Sr, Ba)” *J. Am. Cer. Soc.* 70 (1987) C232-C236.

- [11] M. Suarez, J. L. Menéndez y R. Torrecillas “Grain growth control and transparency in Spark plasma sintered self-doped alumina materials” *Scripta Materialia* 61 (2009) 931-934.
- [12] A. S. Best, M. Forsyth y D. R. MacFarlane “Stoichiometric changes in lithium conducting materials based on $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$: impedance, X-ray and NMR studies” *Solid State Ionics* 136-137 (2000) 339-344.

Capítulo V

Estudio de la conductividad iónica por espectroscopía de impedancias

V.1. Resultados

En la Figura V.1.a se presenta la variación de la conductividad con la frecuencia, en escala doble logarítmica, de la muestra LATP03-SC a distintas temperaturas, comprendidas entre 170°C (parte superior) y -150°C (parte inferior). Esta gráfica se expone como representativa del comportamiento que se observa en las demás muestras LATP. Tomando la curva obtenida a -90°C, en la gráfica se pueden distinguir tres regiones:

- i) Un régimen dispersivo en la zona de bajas frecuencias ($f < 10^{-1}$ Hz).
- ii) Una meseta o plateau en el rango de frecuencias 10^{-1} - 10^1 Hz seguido de un régimen dispersivo alrededor de 10^1 Hz.
- iii) Una nueva meseta poco definida alrededor de 10^5 Hz seguido nuevamente de un régimen dispersivo a frecuencias mayores.

Estas tres regiones se pueden distinguir también en el diagrama de Nyquist (Z'' vs. Z') de la Figura V.1b, donde se observan las regiones i), ii) y iii) de forma respectiva como una línea recta a altos valores de Z' ($> 2 \cdot 10^7 \Omega$), el inicio de un arco a Z' menores y la desviación de éste en su parte izquierda (recuadro interior de la Figura V.1b). La recta que se observa en el dominio de bajas frecuencias (zona i)) es debida a la polarización asociada con la conductividad de los iones litio en la interfase muestra-electrodo y es característica de la naturaleza iónica de los portadores. Por su parte, el arco de la zona ii) representa el mecanismo de conducción dominante en las propiedades eléctricas de estos materiales. La deformación en su parte izquierda (zona iii)) indica la presencia de otro mecanismo de conducción adicional con valores de capacidad y resistencia menores. No obstante, este último mecanismo es difícil de caracterizar en ambas representaciones. La resolución de los arcos en el diagrama de Nyquist depende de la diferencia entre los tiempos característicos de cada proceso de conducción, $\tau = 1/\omega$. Generalmente, si la diferencia entre los tiempos es de dos órdenes de magnitud, los semicírculos están bien resueltos. El solapamiento de los semicírculos se puede relacionar con una mala calidad del material y con la existencia de baja homogeneidad eléctrica, característica que ha sido observada en estos materiales por otros autores [1], y que hace necesario el empleo e interpretación de otro tipo de representaciones [2].

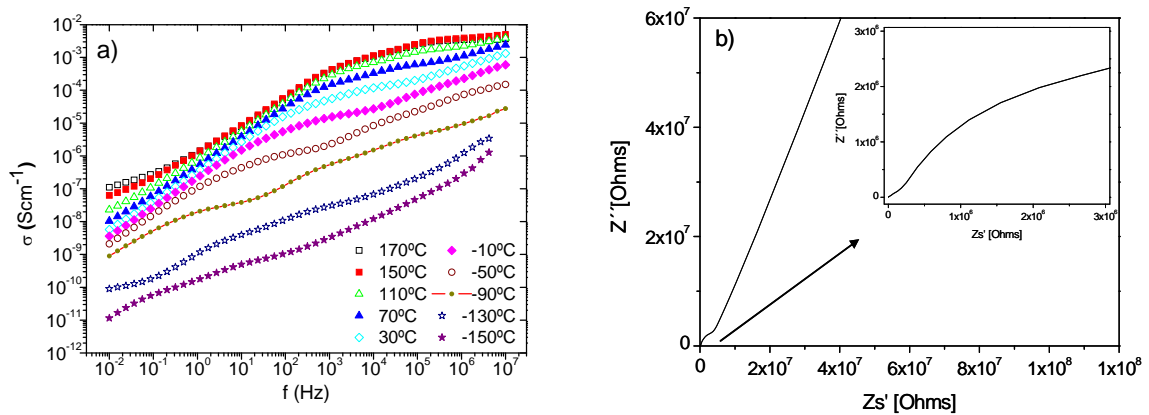


Figura V.1. Variación de la conductividad con la frecuencia a temperaturas comprendidas entre 170 y -150°C, en la muestra LATP03-SC (a). Diagrama de impedancia obtenido a -90°C (b).

En las Figuras V.2 y V.3 se muestra la variación de la conductividad con la frecuencia y el diagrama de Nyquist de muestras LCTP02-SC y LFTP03-SC, como representativas de los sistemas a los que pertenecen, donde se pueden observar comportamientos similares a los descritos para el sistema LATP.

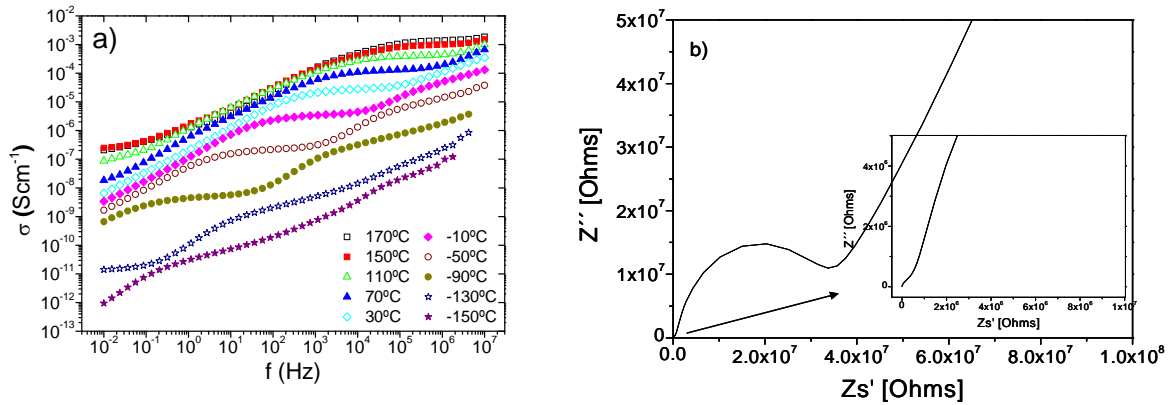


Figura V.2. Variación de la conductividad con la frecuencia a distintas temperaturas de la muestra LCTP02-SC (a). Diagrama de impedancias a -90 (b).

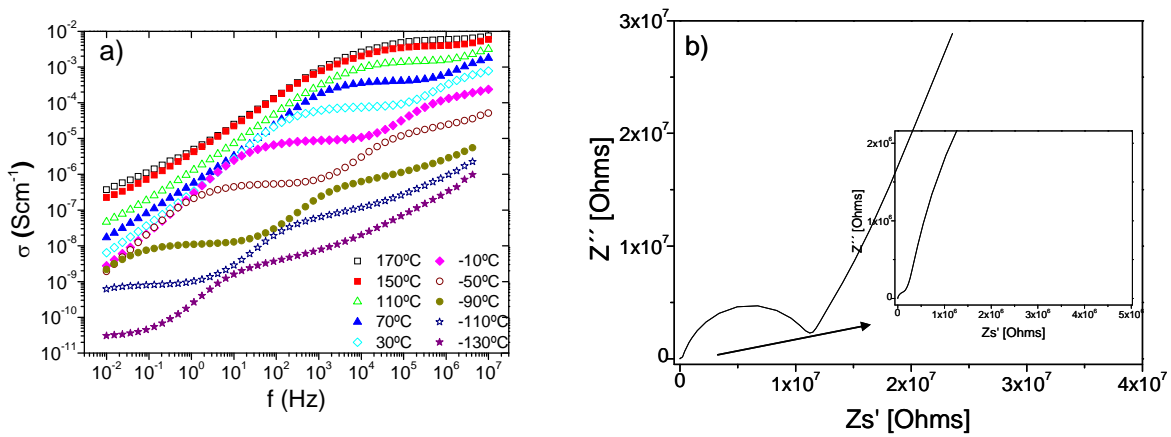


Figura V.3. Variación de la conductividad con la frecuencia a distintas temperaturas de la muestra de LFTP03-SC (a). Diagrama de impedancias a -110°C (b).

Las distintas respuestas a la impedancia resultan más fácilmente distinguibles en las representaciones de Z'' y de M'' frente a la frecuencia, como se visualiza en la Figura V.4. El espectro de M'' está dominado por los elementos de menor capacidad

mientras que en el espectro de Z'' dominan los elementos más resistivos. De esta forma, en el espectro de M'' mostrado en la Figura V.4 puede observarse un máximo absoluto a $f \approx 10^5$ Hz, que coincide con el pequeño plateau observado a la misma frecuencia en la representación de la conductividad, y un hombro a menor valor de la frecuencia que señala la presencia de un máximo de menor intensidad. Este máximo también se puede apreciar en el espectro de Z'' y coincide con el plateau observado a bajas frecuencias en la Figura V.1a (zona ii)). Además, en este espectro se aprecia la tendencia a la formación de un tercer máximo a frecuencias más bajas que fuera de la ventana experimental, y que corresponde con el régimen dispersivo observado a bajas frecuencias en la Figura V.1a y con la línea recta a altos valores de Z' de la Figura V.1b, representativo del carácter iónico de la conductividad [3].

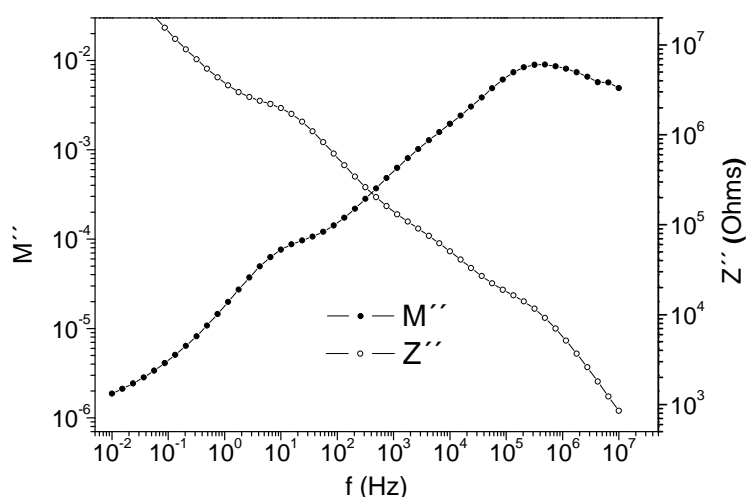


Figura V.4. Variación con la frecuencia de la parte imaginaria del módulo eléctrico y de la impedancia a -90°C , determinadas en la muestra LATP03-SC.

Con la ayuda de estas representaciones, se ha cuantificado el número de regiones electroactivas presentes en las muestras analizadas y se ha extraído la frecuencia de los máximos, f_{max} , que es una frecuencia característica de cada mecanismo. Con la ayuda de las ecuaciones I.4 – I.6 se han calculado los valores de capacidad en cada una de estas regiones y cada región ha sido identificada por el valor de su capacidad en base a la relación general que se expone en la Tabla V.1 [2].

Tabla V.1. Orden de magnitud de los valores de capacidad y su posible interpretación.

Capacidad (F)	Fenómeno responsable
10^{-12}	Interior del grano o bulk
10^{-11}	Segunda fase minoritaria
$10^{-11} - 10^{-8}$	Límites de grano
$10^{-10} - 10^{-9}$	Ferroelectricidad del bulk
$10^{-9} - 10^{-7}$	Fenómenos de superficie
$10^{-7} - 10^{-5}$	Interfase electrodo-muestra
10^{-4}	Reacciones electroquímicas

La primera contribución observada en las correspondientes representaciones ha sido asignada a la conductividad en el interior del grano o conductividad bulk y corresponde al pequeño plateau de 10^5 Hz observado en la Figura V.1a. La segunda contribución se ha asignado a la conductividad en los límites de grano, visible asimismo en la Figura V.1a como un plateau a $f = 10^{-1}$ - 10^1 Hz. En la Figura V.1b las contribuciones del bulk y los límites de grano corresponden a los dos semicírculos solapados. El segundo semicírculo, adscrito a la conductividad en los límites de grano, es más amplio, lo que indica que esta contribución es la que domina en la respuesta total del material a la impedancia; como ya han descrito otros autores en el estudio de fases tipo Nasicon de distinta composición [4, 5]. Finalmente, la cola que se observa en la Figura V.1b puede ser debida al bloqueo de los iones en los electrodos metálicos. En ese caso, la recta muestra cierta inclinación que puede estar relacionada con la existencia de rugosidad en la interfase muestra-electrodo u otros aspectos relacionados con la calidad de esta interfase [3]. Por otra parte, la suavidad de la pendiente de esta recta también sugiere que pueda existir otro mecanismo de conducción a valores de frecuencia menores a los que se encuentran dentro de la ventana experimental y que éste se pueda correlacionar con la formación de un tercer plateau a bajas frecuencias en las temperaturas más altas (Figura V.1a), siendo indicativo de la existencia en el material de una cierta contribución electrónica a la conductividad [2]. Este fenómeno se ha observado, no sólo en esta muestra, sino también en muestras de distinta composición obtenidas en los tres sistemas que se estudian en este trabajo, e incluso en muestras del

compuesto LTP, lo que hace suponer que pueda existir en las muestras una mínima cantidad de Ti^{3+} responsable de la hipotética conductividad electrónica observada. Ciertamente, la presencia de una pequeña cantidad de Ti^{3+} se ha podido confirmar por medio de medidas de luminiscencia realizadas en algunas de las muestras y estos resultados se han descrito en un artículo de reciente publicación [6]. La confirmación de la existencia de esta contribución haría necesaria la caracterización eléctrica de la muestra por medidas de corriente continua. Otros autores han descrito la existencia de una componente electrónica de la conductividad en compuestos del mismo tipo, debido a la presencia de Ti^{3+} [7, 8]. En cualquier caso, los valores de conductividad electrónica que se han medido en este trabajo son bajos, del orden de $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ a temperatura ambiente, por lo que en principio no es de esperar que pueda afectar al potencial de utilización de este tipo de materiales como conductores iónicos.

Los valores de conductividad de los dos mecanismos de conducción considerados, determinados en la frecuencia del máximo, f_{max} , se han representado frente a la inversa de la temperatura y se ha observado que los datos siguen un comportamiento tipo Arrhenius:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) \quad \text{Ecuación V.1}$$

donde σ_0 es un factor pre-exponencial, E_a la energía de activación y k_B la constante de Boltzman: $8.6173324(78) \cdot 10^{-5} \text{ eV K}^{-1}$. En las Figuras V.5, V.6 y V.7 se muestra el ajuste Arrhenius de la conductividad en el bulk y en los límites de grano de muestras de distinta composición en los sistemas LATP, LCTP y LFTP. A partir de los ajustes realizados, por extrapolación se han obtenido los valores de conductividad eléctrica a temperatura ambiente en el interior del grano y en los límites de grano. Estos valores, junto con los de energía de activación, capacidad y factor pre-exponencial se exponen en la Tabla V.2. Asimismo, se incluyen los valores de densidad relativa determinados en el Capítulo IV para las muestras sinterizadas.

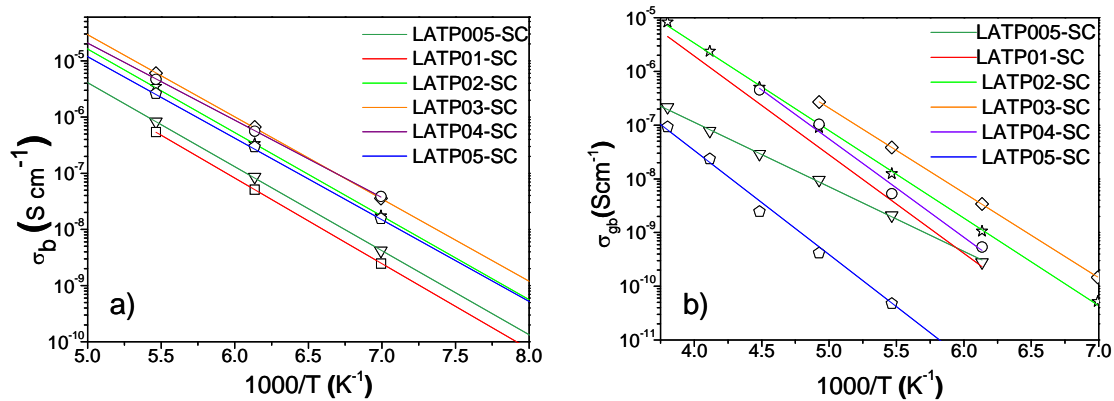


Figura V.5. Ajuste Arrhenius de la conductividad eléctrica del bulk (a) y de los límites de grano (b) en muestras LATP-SC con $x = 0.5$.

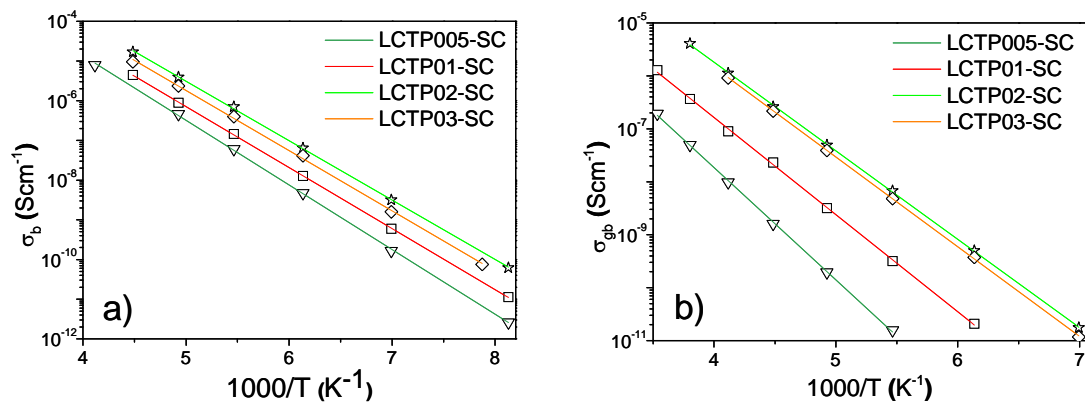


Figura V.6. Ajuste Arrhenius de la conductividad eléctrica del bulk (a) y de los límites de grano (b) en muestras LCTP-SC con $x = 0.3$.

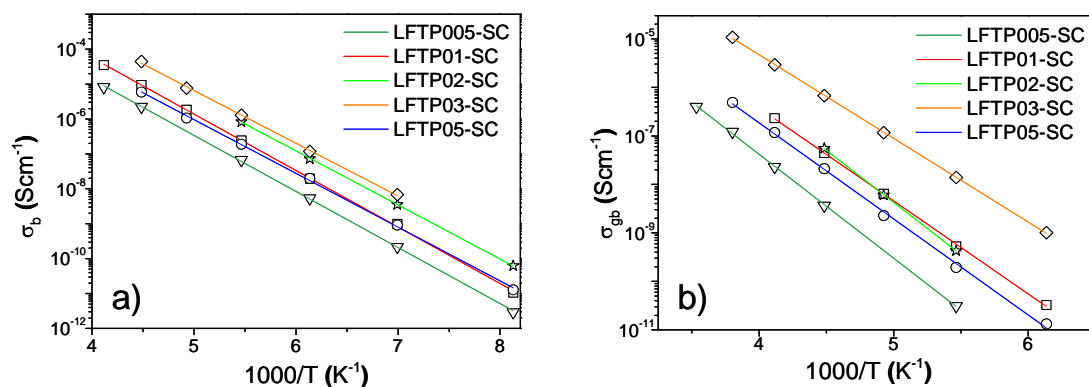


Figura V.7. Ajuste Arrhenius de la conductividad eléctrica del bulk (a) y de los límites de grano (b) en muestras LFTP-SC con $x = 0.5$.

Tabla V.2. Valores de capacidad, Ea, factor pre-exponencial y conductividad a temperatura ambiente de muestras LATP-SC con $x = 0-0.5$, LCTP con $x = 0-0.2$ y LFTP con $x = 0-0.5$. Se incluyen además los valores de densidad relativa.

Muestra	BULK				LÍMITES DE GRANO				% Dens.
	C (pF)	Ea (eV)	$\log \sigma_0$	σ_{RT} (Scm ⁻¹)	C (nF cm ⁻¹)	Ea (eV)	$\log \sigma_0$	σ_{RT} (Scm ⁻¹)	
LTP-SC	4.3	0.67	2.21	$7.70 \cdot 10^{-10}$	0.05	0.78	1.92	$5.8 \cdot 10^{-12}$	43
LATP005-SC	18.2	0.30	2.09	$1.18 \cdot 10^{-3}$	0.19	0.24	-2.14	$6.73 \cdot 10^{-7}$	67
LATP01-SC	16.3	0.30	2.04	$8.66 \cdot 10^{-4}$	1.26	0.37	1.63	$2.94 \cdot 10^{-5}$	62
LATP02-SC	34.7	0.30	2.64	$4.50 \cdot 10^{-3}$	3.29	0.33	1.05	$3.80 \cdot 10^{-5}$	61
LATP03-SC	33.5	0.29	2.78	$7.47 \cdot 10^{-3}$	3.94	0.32	1.21	$8.18 \cdot 10^{-5}$	71
LATP04-SC	34.0	0.27	2.20	$3.82 \cdot 10^{-3}$	7.16	0.37	1.89	$5.66 \cdot 10^{-5}$	68
LATP05-SC	28.4	0.29	2.34	$2.91 \cdot 10^{-3}$	0.71	0.39	0.28	$5.98 \cdot 10^{-7}$	80
LCTP005-SC	18.5	0.32	1.64	$1.52 \cdot 10^{-4}$	0.25	0.42	0.74	$4.28 \cdot 10^{-7}$	45
LCTP01-SC	11.2	0.31	1.53	$2.39 \cdot 10^{-4}$	0.21	0.37	0.56	$2.49 \cdot 10^{-6}$	48
LCTP02-SC	17.0	0.30	1.97	$8.95 \cdot 10^{-4}$	0.34	0.33	0.94	$2.15 \cdot 10^{-5}$	53
LCTP03-SC	16.1	0.30	1.84	$5.68 \cdot 10^{-4}$	0.25	0.34	0.94	$1.79 \cdot 10^{-5}$	51
LFTP005-SC	15.2	0.32	1.57	$1.49 \cdot 10^{-4}$	0.23	0.43	1.19	$1.00 \cdot 10^{-6}$	48
LFTP01-SC	27.4	0.32	2.22	$6.28 \cdot 10^{-4}$	1.46	0.38	1.23	$6.43 \cdot 10^{-6}$	57
LFTP02-SC	20.1	0.31	2.35	$1.47 \cdot 10^{-3}$	2.95	0.43	2.37	$1.45 \cdot 10^{-5}$	63
LFTP03-SC	21.0	0.30	2.36	$1.98 \cdot 10^{-3}$	1.01	0.34	1.57	$6.06 \cdot 10^{-5}$	65
LFTP05-SC	3.0	0.31	1.67	$3.25 \cdot 10^{-4}$	0.08	0.40	1.19	$3.51 \cdot 10^{-6}$	63

Para facilitar el análisis de los resultados obtenidos, en la Figura V.8 se muestra, de manera comparativa, la variación de la conductividad a temperatura ambiente con la composición en los tres sistemas estudiados. En general, puede observarse que los valores máximos de conductividad se obtienen para muestras con contenido en x comprendido entre 0.2 y 0.3.

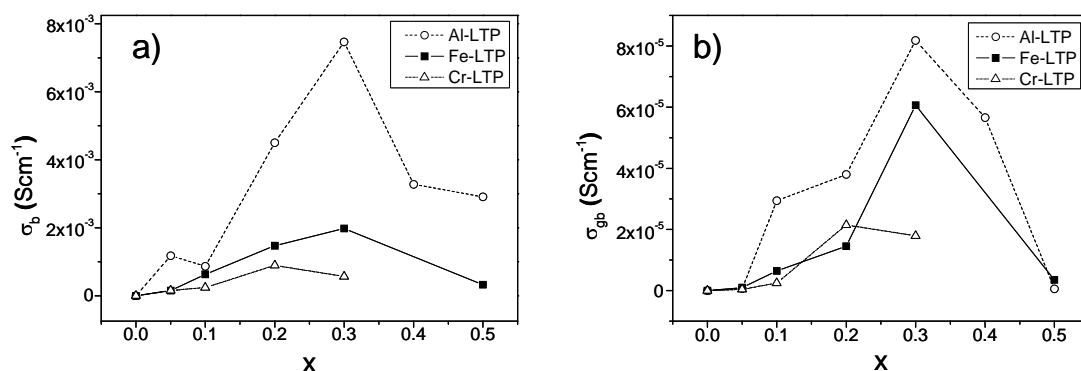


Figura V.8. Variación de la conductividad con la composición en el bulk (a) y en los límites de grano (b) de todas las muestras estudiadas.

Como se indica en la Tabla V.2, el valor de conductividad obtenido en el interior del grano en la muestra LTP-SC es menor que el determinado en muestras dopadas, inferior incluso que las de menor contenido de dopante lo que permite confirmar que la sustitución de Ti^{4+} por Al^{3+} , Cr^{3+} o Fe^{3+} en el compuesto $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, aunque sea en pequeña concentración, favorece de forma significativa la conductividad iónica a través del material. También se observa que la conductividad en los límites de grano sufre un incremento significativo con la incorporación de aluminio.

Aunque los resultados expuestos están de acuerdo con lo que Aono y colaboradores han descrito con anterioridad, el valor de conductividad que se ha determinado en el compuesto LTP es significativamente menor que los que se han relatado en la bibliografía ($\approx 2 \cdot 10^{-6}$ - $8 \cdot 10^{-8}$ S cm^{-1}) [4, 9]. Asimismo, tanto los valores de energía de activación como los factores pre-exponenciales obtenidos tanto en el bulk como en los límites de grano, resultan ser superiores a los por otros autores [10]. Un resultado similar fue ya observado por Takada y colaboradores al estudiar una muestra que se había preparado por reacción en estado sólido y que había sido sinterizada a 1000°C sin aditivos. Estos autores determinaron un incremento de hasta cuatro órdenes de magnitud en la conductividad eléctrica, al incluir una fase vítrea en los límites de grano que favorecía de forma ostensible el proceso de sinterización [11].

En base a estas consideraciones, en el desarrollo de la presente investigación se decidió realizar un ensayo diferente, preparando otra muestra LTP siguiendo el mismo método pero sometiendo el polvo precursor a un calentamiento a 800°C, en vez de a 750°C, y sólo durante 2h. Esta muestra fue posteriormente sometida al mismo proceso de sinterización convencional descrito en el capítulo anterior (1000°C 12h). El objetivo perseguido era encontrar diferencias en la calidad cristalina del material resultante. Los datos de DRX registrados antes y después de la sinterización mostraron, al igual que en la muestra obtenida a 750°C y sinterizada a 1000°C, la presencia de una fase pura de simetría $R\bar{3}c$ sin observarse diferencias significativas. No obstante, en las imágenes SEM tomadas en la superficie de fractura de las muestras LTP sinterizadas a 1000°C (Figura V.9) sí se aprecia una clara diferencia en la morfología.

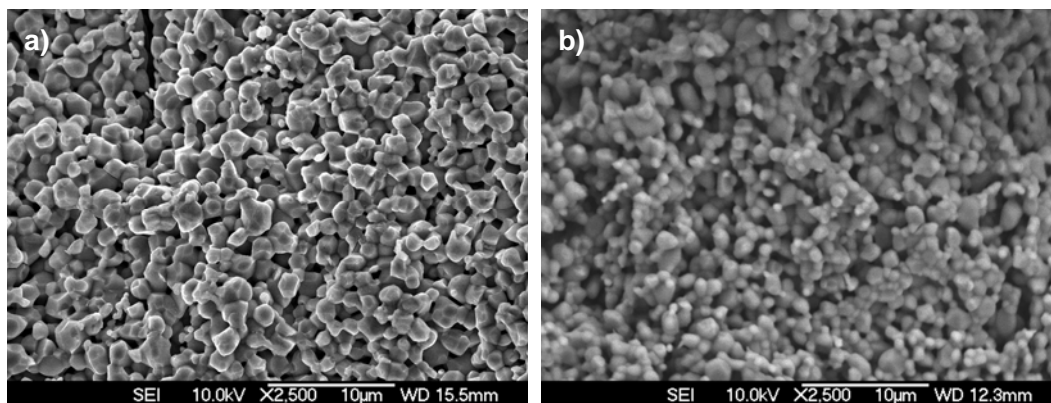


Figura V.9. Imágenes SEM tomadas en la superficie de fractura de muestras LTP obtenidas a 750°C 4h (a) y 800°C 2h (b).

Como puede observarse, la pastilla sinterizada a partir del polvo obtenido a 800°C está formada por partículas más pequeñas (de tamaño medio 800 nm) y esféricas que muestran menor tendencia a la formación de caras cristalinas. Se obtuvo un valor de densidad relativa del 60%, que es superior al determinado en la muestra obtenida a 750°C (43%) y sinterizada.

También la respuesta a la impedancia mostró diferencias sustanciales como puede apreciarse en las Figuras V.10 a V.12.

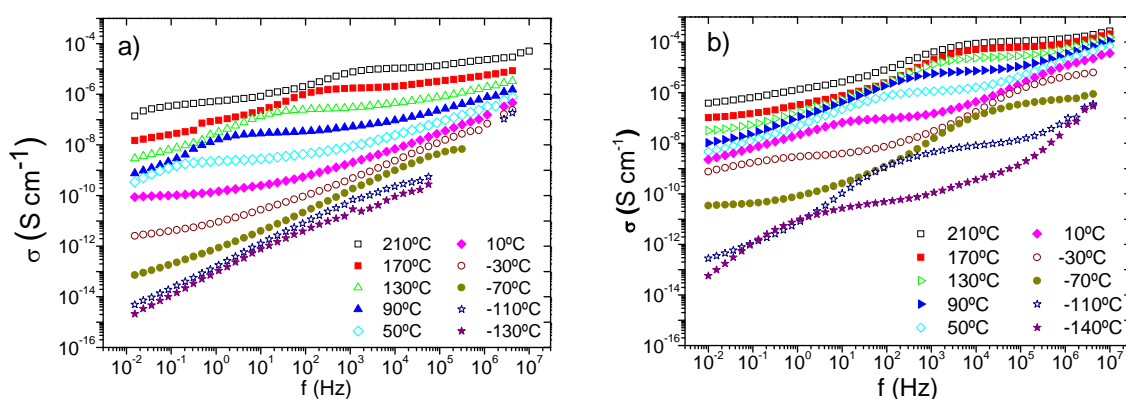


Figura V.10 Variación de la conductividad con la frecuencia en muestras LTP obtenidas a 750°C 4h (a) y 800°C 2h (b).

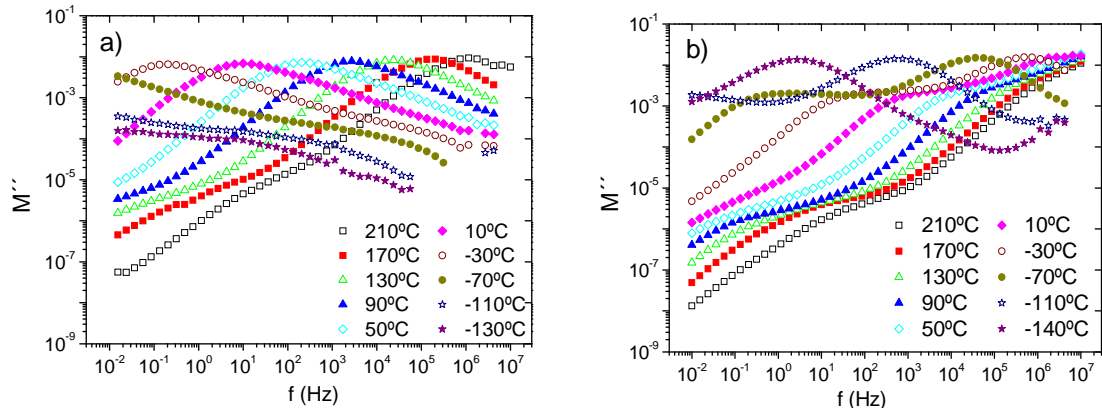


Figura V.11. Variación del módulo eléctrico con la frecuencia en muestras LTP obtenidas a 750°C 4h (a) y 800°C 2h (b).

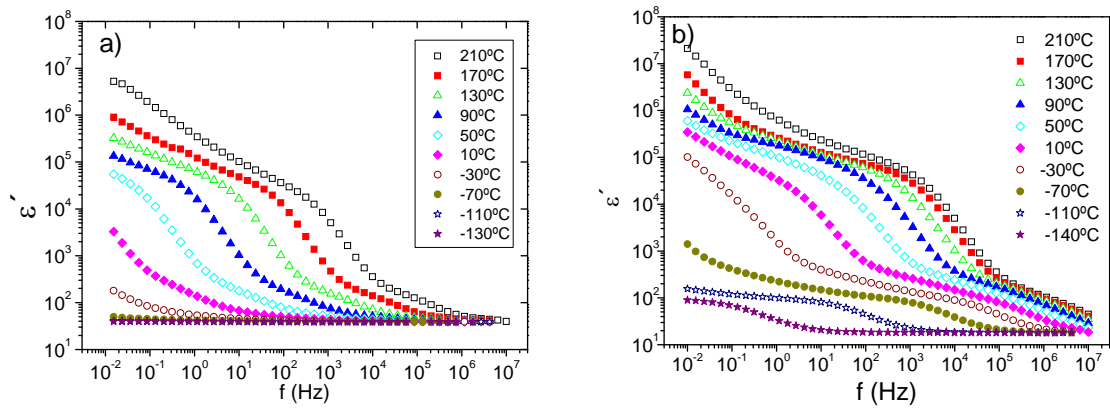


Figura V.12. Variación de la permitividad con la frecuencia en muestras LTP obtenidas a 750°C 4h (a) y 800°C 2h (b).

En la Figura V.10 a se observan, a alta temperatura, dos plateaus correspondientes a la conductividad en el bulk (a altas frecuencias) y a la conductividad en el límite de grano (a bajas frecuencias), como lo demuestra la presencia de un máximo absoluto y un máximo de menor intensidad en la representación del módulo eléctrico (Figura V.11 a) a las mismas temperaturas. Los dos plateaus visualizados se desplazan a frecuencias más bajas al disminuir la temperatura. Así, a 10°C, el plateau correspondiente la conductividad en el interior del grano es del orden de $10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$ y

el correspondiente a los límites de grano queda fuera de la ventana experimental. A las temperaturas más bajas existe un régimen dispersivo que se puede correlacionar con procesos más rápidos que el de la conductividad iónica, como pueden ser polarización de las cargas ligadas del material, procesos electrónicos o de fonones [12]. Este efecto se aprecia más claramente cuando se considera la variación de la permitividad con la frecuencia (Figura V.12 a) que adquiere un valor constante, denominado ϵ_{∞} , a una temperatura de -130°C. Los dos plateaus de la Figura V.10 a se desplazan a frecuencias menores al disminuir la temperatura.

Por el contrario, en la muestra LTP preparada a partir del polvo obtenido a 800°C, se observa, en la Figura V.10 b, un pequeño plateau a baja temperatura que señala el valor de la conductividad en el interior del grano, y que corresponde con un máximo absoluto en la representación del módulo eléctrico con la frecuencia (Figura V.11 b). A altas temperaturas, sin embargo, se puede observar el plateau debido a la conductividad en los límites de grano y, a menores frecuencias, el bloqueo de los iones en el electrodo. Este bloqueo también se observa en la gráfica de la permitividad de la Figura V.12 b, como un aumento grande de la permitividad hasta un valor de 10^8 con una pendiente aproximada de uno [13]. De esta forma, en la Figura V.10 b, la conductividad en el interior del grano observada a 10°C tiene un valor de $10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$, que resulta ser tres órdenes de magnitud más elevado que el obtenido en la muestra sintetizada a 750°C.

En la Tabla V.3 se resumen los valores extraídos del ajuste tipo Arrhenius de los datos de conductividad para las dos muestras de la fase LTP que se sintetizaron a distinta temperatura, así como los valores de capacidad determinados en cada una de las dos regiones.

Tabla V.3. Valores de E_a , factor pre-exponencial y conductividad a temperatura ambiente determinados en las dos muestras LTP.

Temp. síntesis	BULK				LÍMITES DE GRANO				% Dens
	C (pF)	E_a (eV)	$\log \sigma_0$ (S cm^{-1})	$\sigma_{(RT)}$ (S cm^{-1})	C (nF)	E_a (eV)	$\log \sigma_0$ (S cm^{-1})	$\sigma_{(RT)}$ (S cm^{-1})	
750°C-4h	4.3	0.67	2.21	$7.70 \cdot 10^{-10}$	0.05	0.78	1.92	$5.8 \cdot 10^{-12}$	43
800°C-2h	15.1	0.31	1.07	$6.56 \cdot 10^{-5}$	0.15	0.48	1.58	$3.0 \cdot 10^{-7}$	60

De los resultados obtenidos se desprende que un aumento de 50°C en la temperatura de síntesis de las muestras LTP, provoca un incremento de hasta 5 órdenes de magnitud en los valores de conductividad, tanto en las fronteras de grano como en el bulk. Este incremento es debido, en ambos casos, a una disminución significativa de la energía de activación. Otra diferencia fundamental se encuentra al comparar los valores de capacidad en ambas muestras que son tres veces más elevados para la preparada a 800°C. Normalmente, los mayores valores de capacidad se encuentran en materiales bien sinterizados cuyas fronteras de grano son estrechas, mientras que los más bajos se observan en muestras de baja densidad en las que existe un contacto pobre entre granos [2]. Este hecho sugiere que el importante incremento observado en la conductividad del material obtenido a 800°C sea debido, fundamentalmente a la existencia de una mejor conexión entre granos y a una mayor densificación relacionado con las diferencias en el polvo inicial no sinterizado. El comportamiento eléctrico observado en la muestra LTP preparada a 800°C es similar al encontrado en la bibliografía para compuestos de la misma composición. Se debe señalar que este mismo experimento se ha realizado en muestras dopadas y no se han observado variaciones semejantes en el comportamiento eléctrico.

V.2 Discusión

Como refleja la Figura V.8, los máximos de conductividad iónica en los tres sistemas se han obtenido en muestras de composición con $x = 0.2-0.3$, que además presentan los mínimos valores de energía de activación en las fronteras de grano (véase Tabla V.2), asimilándose a los valores encontrados en el bulk. En sistemas en los que los valores de energía de activación inter e intra-granulares son similares, las diferencias en conductividad suelen ser debidas a lo que se denominan efectos de constricción; es decir, está relacionada con la conectividad entre granos. También es posible que cerca de los límites de grano las propiedades de transporte en el cristal estén controladas por un aumento en la concentración de imperfecciones [13]. En este trabajo, los máximos de conductividad se han determinado, en general, en muestras que presentan los valores

más elevados de densidad. A pesar del mayor valor de densidad determinado en la muestra LATP05-SC, se observa una disminución en la conductividad en el límite de grano que puede explicarse en base a la presencia de la fase berlinita que se encontró por DRX (Capítulo IV) [14].

En relación al interior del grano, como también puede observarse en la Tabla V.2, la energía de activación determinada sufre una menor variación, disminuyendo al aumentar el grado de sustitución. La variación de la energía de activación en estos materiales se puede correlacionar con el tamaño de las ventanas electroquímicas que conforman el camino de conducción. Los iones litio que están situados en las cavidades M1 se encuentran rodeados de seis oxígenos en el interior de un antiprisma (Figura V.13) y, en su salto hacia las posiciones M2', deben atravesar las caras laterales de esta cavidad en su recorrido a través de los cuellos de botella que constituyen el camino de conducción, según se describe en el modelo normalmente aceptado para explicar la conductividad iónica en estos compuestos [3]. Según los valores de energía de activación obtenidos en este trabajo, la variación en el tamaño de las ventanas parece no afectarse por el radio de los iones metálicos involucrados, como bien lo demuestra el hecho de que la energía de activación disminuya en los tres sistemas con independencia del dopante considerado. Por tanto, la disminución de E_a , debe explicarse considerando que el incremento en el grado de sustitución provoca la migración de iones Li^+ desde las cavidades M1 hacia las M2' (próximas a las posiciones de M2), tal y como se ha descrito en el Capítulo III. La formación de vacantes en las cavidades M1 genera repulsiones entre los átomos de oxígeno que tienden a alargar la cavidad M1, aumentando a su vez el tamaño de las ventanas laterales [21].

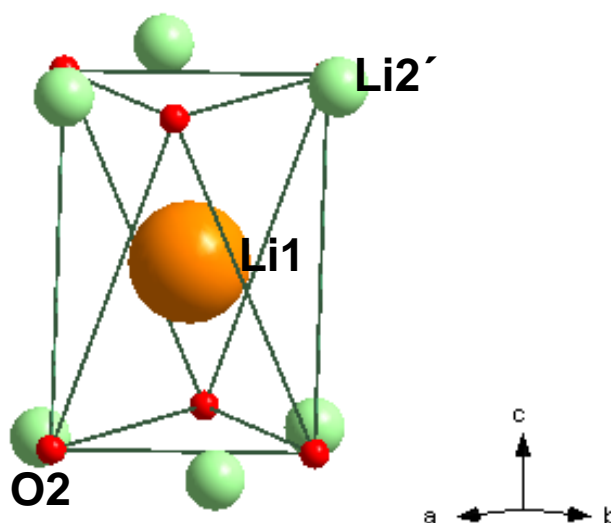


Figura V.13. Representación de la cavidad M1 y de los cuellos de botella existente entre las posiciones M1 y M2'.

Considerando la naturaleza del dopante, los mayores valores de conductividad, tanto en el interior del grano como en los límites de grano, se han obtenido, en general, en las muestras sustituidas con aluminio. Existen distintos factores que pueden explicar tal incremento, entre ellos se pueden enumerar: i) el aumento del tamaño de las cavidades del litio, ii) la presencia de cuellos de botella más grandes por los que deben pasar los iones móviles en su salto de una posición a otra, iii) la disminución de las interacciones Li-O y iv) el aumento en la concentración de portadores, siempre que queden suficientes posiciones vacantes que permitan el movimiento. Cuando el Ti^{4+} es sustituido por Al^{3+} , de radio iónico inferior, el tamaño de las cavidades disminuye, como evidencia la disminución de los parámetros de red (Tabla IV.2). Por otra parte, la proximidad de los iones Li^+ a los iones Ti^{4+} , puede traducirse en un aumento de la repulsión, y debilitar los enlaces Li-O aumentando la movilidad de los iones litio [9]. Como se señala en la Tabla V.2, las muestras estudiadas en el sistema $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$, poseen los menores valores de energía de activación y los factores pre-exponenciales más elevados en relación a los otros sistemas. Según la ley de Arrhenius (Ecuación V.1), ambos hechos contribuyen al incremento de la conductividad iónica medida.

En relación a los valores de energía de activación determinados en el bulk de las distintas muestras dopadas (Tablas V.3 y V.4), éstos son todos muy similares, en el entorno de 0.30eV, y menores que en la muestra LTP-SC obtenida en las mismas condiciones [3]. Sin embargo, son las muestras LATP-SC las que presentan una energía de activación más baja, para un mismo grado de sustitución, seguidas por las LCTP-SC y LFTP-SC. Este orden coincide con la variación creciente de radios iónicos, lo que hace suponer que el tamaño del catión metálico es el factor que va a determinar la variación de la energía de activación con la naturaleza del dopante.

La variación del factor pre-exponencial con la naturaleza del dopante, como se puede observar en la Tabla V.2, sigue el orden LATP-SC>LFTP-SC>LCTP-SC. El valor del factor pre-exponencial se expresa generalmente como

$$\sigma_0 = \frac{4\alpha e^2 a^2 v_0 N e^{S/k_B}}{k_B} \quad \text{Ecuación V.8}$$

donde α es un factor geométrico, a es la distancia de salto entre dos posiciones, v_0 es la frecuencia de intento o frecuencia a la que vibran los iones móviles en sus posiciones; N es la concentración de portadores, S es el término asociado a la entropía configuracional, e es la carga del electrón y k_B la constante de Boltzman. Según esta expresión, la disminución observada del factor pre-exponencial, σ_0 , en las muestras LCTP-SC con respecto a las LATP-SC y LAFTP-SC, debe ser una consecuencia del menor valor del término de entropía configuracional [22]. Volviendo a tomar en consideración los valores de los radios iónicos de los cationes trivalentes utilizados, la sustitución de Ti^{4+} por Cr^{3+} , de radios iónicos similares, va a producir una menor deformación de la estructura cristalina lo que se reflejará en un menor desorden configuracional. Sin embargo, la introducción de cationes metálicos de tamaño mayor (como el Fe^{3+}) o menor (como el Al^{3+}) provocará una mayor alteración de la estructura del material. Será por tanto, la diferencia de radios entre el titanio y el dopante, la que determine el valor del factor pre-exponencial.

En este trabajo se ha obtenido el valor máximo de conductividad en la muestra LATP03-SC ($\sigma_b = 7.47 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ y $(\sigma_{gb} = 8.18 \cdot 10^{-5} \text{ S cm}^{-1})$), sin duda la composición más estudiada de esta serie. Otros autores, sin embargo, encuentran el máximo valor de

conductividad en el compuesto con $x = 0.2$ [15] o con $x = 0.5$ [16]. En relación al compuesto LATP03, Aono y colaboradores determinaron en una muestra con un 4% de porosidad, valores de conductividad a temperatura ambiente de $3 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ en el interior del grano (σ_b) y $9 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ en los límites de grano (σ_{gb}) [17]. Un valor algo más bajo, $1 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$, fue determinado por Gromov y colaboradores en el mismo compuesto [18]. Un año más tarde, Best y colaboradores obtuvieron un valor de $\sigma_b = 2 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$, aunque observaron un valor de σ_{gb} mucho menor que el medido por Aono [19]. La diferencia existente entre los valores de conductividad que han determinado varios autores en el material LATP03, se cree que puede estar relacionada con las distintas características morfológicas (porosidad, tamaño de grano, grado de sinterización) y, por tanto, con los detalles de preparación y procesado. En el presente trabajo se ha obtenido un valor de conductividad, σ_b , que resulta ser ligeramente superior al encontrado en la bibliografía, aunque lo verdaderamente interesante es que se ha alcanzado un valor de σ_{gb} , comparable al que se encuentra en materiales cuya densidad relativa es mayor del 90%. Este resultado pone en duda la relación densidad-conductividad iónica que Aono señalaba como la principal responsable del comportamiento eléctrico observado en estos materiales.

Entre las muestras pertenecientes al sistema $\text{Li}_{1+x}\text{Cr}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, el mayor valor de conductividad se ha obtenido en la muestra LCTP02-SC ($\sigma_b = 8.95 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ y $\sigma_{gb} = 2.15 \cdot 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$). Este valor es mayor que el determinado por Aono ($\approx 1.6 \cdot 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$), aunque no existe información en la bibliografía que permita comparar los resultados obtenidos en muestras con menor contenido de cromo. Aono y colaboradores prepararon muestras puras en un margen de concentración mucho más amplio, determinando un valor máximo de conductividad de $5.5 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ en una muestra de composición $\text{Li}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ [20]. En el sistema $\text{Li}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, el valor máximo de conductividad se obtuvo en la muestra LFTP03-SC ($\sigma_b = 1.98 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ y $\sigma_{gb} = 6.06 \cdot 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$) que presenta también los menores valores de energía de activación.

V.3 Conclusiones

- El estudio realizado de las propiedades eléctricas de las muestras LATP-SC, LCTP-SC y LFTP-SC, ha permitido el análisis de la respuesta a la impedancia en función de la naturaleza del dopante y de su concentración.
- La respuesta a la impedancia observada está dominada, en todos los casos, por la conductividad en los límites de grano.
- En los tres sistemas estudiados, los valores más elevados de conductividad se han encontrado en composiciones con $x = 0.2-0.3$. El valor máximo se ha determinado para la muestra LATP03-SC ($\sigma_b = 7.5 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ y $\sigma_{gb} = 8.2 \cdot 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$), que resulta ser del mismo orden de magnitud que los que se encuentran en los mejores conductores iónicos. Además, se han obtenido valores de conductividad similares a los de muestras con densidad relativa muy superior.
- El incremento observado de la conductividad con la composición hasta $x = 0.2-0.3$ se puede relacionar con la distinta ocupación de los iones Li^+ en las cavidades M1.
- Se han observado diferencias muy pequeñas de los valores de energía de activación determinados en el bulk con la naturaleza del metal, que parecen estar relacionadas con el radio iónico del dopante.
- La muestra LTP-SC presenta unos valores de conductividad bastante inferiores a los descritos en la bibliografía. La preparación de otra muestra semejante a 800°C , incrementa la conductividad en tres órdenes de magnitud, conduciendo a valores similares a los observados por otros autores. Tal incremento puede justificarse en base al mayor valor de densidad relativa determinada el compuesto obtenido a 800°C .

V.4 Referencias

- [1] L. Vijayan y G. Govindaraj “Structural and electrical properties of high-energy ball-milled Nasicon type $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_{2.9}(\text{VO}_4)_{0.1}$ ceramics” *J. Phys. Chem. Solids* 72 (2011) 613-619
- [2] J. T. S. Irvine, D. C. Sinclair y A. R. West “Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy” *Advanced Materials* 2 (1990) 132-138.
- [3] I. M. Hodge, M. D. Ingran y A. R. West “Impedance and modulus spectroscopy of polycrystalline solid electrolytes” *J. Electroanal. Chem.* 74 (1976) 125-143.
- [4] H. Aono y E. Sugimoto “Ionic Conductivity of Solid Electrolytes Based on Lithium Titanium Phosphate” *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 1023-1027.
- [5] K. Arbi, M. G. Lazarraga, D. Ben Hasses Chehimi, M. Ayadi-Trabelsi, J. M. Rojo y J. Sanz “Lithium mobility in $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{1.8}\text{R}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$ compounds (R = Al, Ga, Sc, In) as followed by NMR and impedance spectroscopy” *Chem. Mater.* 16 (2004) 255-262.
- [6] M. Perez-Estébanez, J. Isasi-Marín, C. Díaz-Guerra, A. Rivera-Calzada, C. León y J. Santamaría “Influence of chromium content on the optical and electrical properties of $\text{Li}_{1+x}\text{Cr}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ” *Solid State Ionics* enviado, Sep. 2012.
- [7] J. Wolfestine, J. L. Allen, J. Sumner y J. Sakamoto “Electrical and mechanical properties of hot-pressed versus sintered $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ” *Solid State Ionics* 180 (2009) 961-967.
- [8] Y. Kobayashi, T. Takeuchi, M. Tabuchi, K. Ado and H. Kageyama “Densification of $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ -based solid electrolytes by park Plasma Sintering” *Journal of Power Sources* 81-82 (1999) 853-858.].
- [9] M. A. Subramanian, R. Subramanian y A. Clearfield “Lithium ion conductors in the system $\text{AB(IV)}_2(\text{PO}_4)_3$ (B= Ti, Zr and Hf)” *Solid State Ionics* 18-19 (1986) 562-569.
- [10] M. A. París, A. Martínez-Juárez, J. M. Rojo y J. Sanz “Lithium mobility in the Nasicon-type compound $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ by nuclear magnetic resonance and impedance spectroscopies” *J. Phys: Condens. Matter* 8 (1996) 5355-5366.
- [11] K. Takada, M. Tansho, I. Yanase, T. Inada, A. Kajiyama, M. Kouguchi, S. Kondo y M. Watanabe “Lithium ion conduction in $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ” *Solid State Ionics* 139 (2001) 241-247.

- [12] A. C. Rivera Calzada “Movilidad iónica en conductores supersónicos: movilidad local, percolación y relajación vibracional” *Tesis doctoral*, Madrid 2003.
- [13] J. R. McDonald in *Impedance Spectroscopy* John Wiley and Sons, Nueva York, 1987.
- [14] A. S. Best, M. Forsyth y D. MacFarlane “Stoichiometric changes in lithium conducting materials base don $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$: impedance, X-ray and NMR Studies” *Solid State Ionics* 136-137 (2000) 339-344.
- [15] K. Arbi, S. Mandal, J. M. Rojo y J. Sanz “Dependence of Ionic Conductivity on Composition of Fast Ionic Conductors $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$, $0 \leq x \leq 0.7$. A Parallel NMR and Electric Impedance Study” *Chem. Mater.* 14 (2002) 1091-1097.
- [16] I. Abrahams y E. Hadzifejzovic “Lithium ion conductivity and thermal behaviour of glasses and crystallized glasses in the system $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ ” *Solid State Ionics* 134 (2000) 249-257.
- [17] H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadoka, N. Imanaka y G. Adachi, “The electrical porperties of ceramic electrolytes for $\text{LiM}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3+y\text{Li}_2\text{O}$, $\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Hf}$ and Zr systems” *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 1827-1833.
- [18] O. G. Gromov, G. B. Kunshina, A. P. Kuzmin y V. T. Kalinnikov, “Ionic conductivity of solid electrolytes based on $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ ” *Russian Journal of applied chemistry* 69 (1996) 385.
- [19] A. Best, P. Newman, K. Nairn, M. Forsyth, D. MacFarlane, Abstract p. C51 in *Extended Abstracts 11th International Conference on Solid State Ionics* (1997).
- [20] H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka y G. Adachi “Ionic conductivity and sinterability of lithium titanium phosphate system” *Solid state Ionics* 40-41 (1990) 38-42.
- [21] A. Martinez-Juarez, C. Pecharroman, J. E. Iglesias y J. M. Rojo “Relationship between activation energy and bottleneck size for Li^+ ion conduction in Nasicon materials of composition $\text{LiMM}'(\text{PO}_4)_3$; $\text{M}, \text{M}' = \text{Ge}, \text{Ti}, \text{Sn}, \text{Hf}$ ” *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 372-375.
- [22] S. Omar, E. Wachsman y J. Nino “Higher ionic conductive ceria-based electrolytes for solid oxide fuel cells” *Applied Phys. Let.* 91 (2007) 1-3.

Chapter VI

Spark Plasma Sintering

VI.1. Spark plasma sintering description

The Spark Plasma Sintering (SPS) technique (also called Pulsed Electric Current Sintering (PECS) or Field Assisted Sintering Technology (FAST)) is a pressure assisted sintering method that uses pulsed high DC current along with uniaxial pressure to consolidate powders. It has been successfully used for the sintering of nanostructured materials, transparent materials, polymers, composites, etc. [1-4]. Even materials which are considered to be difficult to sinter can be sintered to full density using SPS. Economical and technological benefits of SPS compared to conventional sintering methods can be summarized as: i) faster heating/cooling rates, ii) lower sintering temperature and iii) shorter holding time. Compared with the conventional sintering methods, SPS allow a rapid densification (typically a few minutes) at lower temperatures and allow obtaining higher density, smaller grain size, cleaner grain boundaries, and other attractive properties [5].

A SPS unit is schematically shown in Figure VI.1. It consists of a uniaxial pressure device, where the water-cooled punches also serve as electrodes, a water-cooled chamber that can be evacuated, a pulsed DC generator and a computer-based process controller which also records the shrinkage, temperature, pressure, average voltage and current during the process. Powders are placed on a die (typically graphite) and heating is carried out by passing a current through the die and the sample (if it is conducting) while a pressure is applied on the powder.

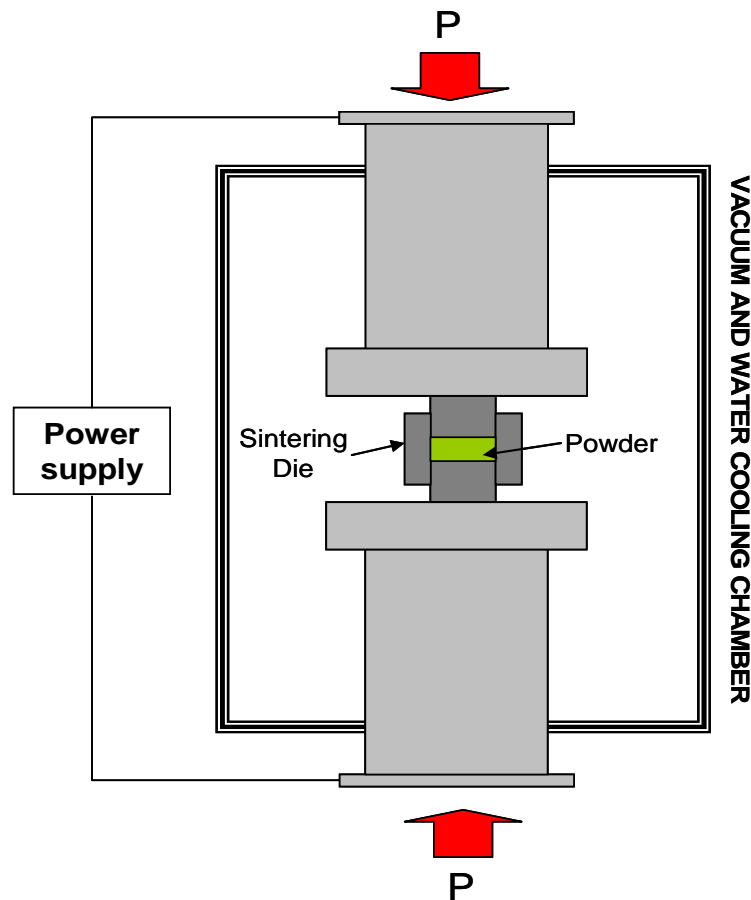


Figure VI.1. Scheme of the SPS unit.

Effect of the heating rate

Heating rates as high as 1000°C/min can be achieved with SPS. The effect of the heating rate on density and grain growth is related to the high thermal gradients observed in the sample, creating additional driving force for the sintering. The contradictory results obtained in this respect are due to different ways of measuring

sample temperature. It is also important to consider that the higher heating rates affect the temperature distribution in the die and the sample.

Effect of applied pressure

When powders are sintered under applied pressure, higher densification is achieved at the same temperature. Mechanically, pressure has a direct effect on particle rearrangement and the destruction of agglomerates, particularly in nanometric samples. However, when particle size is small, the relative contribution of the pressure is small, but becomes significant as the particle size increases.

Role of the current

The current used in SPS is normally pulsed. It passes through the die and the sample (if conducting) and heats them by Joule heating. At the very beginning, the current was supposed to create plasma which causes a cleaning of the surface of the particles and neck formation between particles leading to sintering enhancement [6]. However, there is no experimental evidence that probes the existence of plasma during sintering. Vanmeensel et al. have also shown by simulation work, that very little current is actually passing through non-conductive material, thus eliminating the possibility of plasma formation [7]. It has been shown that the presence of an electric current may give rise to changes in phase transformations, temperatures, nucleation rates and grain growth rates, reactions patterns and deformation behaviours of different materials. The proposed explanations invokes variations of dielectric and magnetic properties of materials, increased diffusion rates, enhanced annihilation of dislocations, and changes in mobility of dislocations and vacancies. Even though it is very difficult to separate the effect of current from that of temperature in SPS, it is quite certain that materials sintered in SPS are exposed to high electric and magnetic fields during sintering, which most probably has an effect on sintering.

It is widely accepted that the temperature inside the sample is higher than the measured on the surface of the die and the magnitude of the gradient depends on the properties of the sample, heating rate, thermal and electric conductivity of the die as well on the size and shape of the die. When samples are displaced from its

centrosymmetric position in the die, the temperature gradient over the sample is substantially increased. The temperature gradient can be decreased by using an insulating blanket around the sintering die, and can be further decreased by selecting proper sintering cycles.

Effect of the current on mass transport

The enhanced mass transport due to the current is related to a change in defect concentration or enhanced mobility of the defects.

Effect of pulsing.

The On-Off DC voltage creates spark discharge, generating local high-temperature and Joule heating between particles. The high DC pulse frequency transfers and disperses the local heat throughout the specimen, resulting in a rapid and homogeneous heat distribution [8]. The effect of pulsed direct current on atomic diffusion kinetics has been investigated experimentally by SPS, in several electrical conductive reaction couples like Mo-Si, B-C and Nb-C [9, 10]. The direction of the current had no effect on the growth rate of the resultants layers. However, the growth rate under a current was significantly higher than that in the absence of a current. The activation energies for the growth of the resultants layers with and without a current were the same, within experimental uncertainties, suggesting that the current does not alter the reaction mechanism. It is revealed that the growth of the resultants layers increased in the presence of the current as a result of the enhanced defect mobility and the concentration of the point defect. In SPS reactive sintering of TiB₂ ceramics it was observed that the current that passes through the samples gives rise to local hot spots at the necking points, which serve as ignition points of the subsequent self-propagating reaction [11]. Pulse waveforms generated in the SPS show that voltage is not constant for all pulses, and sometimes the number of pulses either. The amplitude of the pulses increases to compensate the power requirements under constant temperature control.

Until now, only a few papers reporting the SPS of Nasicon materials have been published. LiTi₂(PO₄)₃ obtained by hydrothermal synthesis was sintered by SPS at 1200°C, but only a 81% of the theoretical density was achieved [12]. Later on, the SPS

of the same compound obtained by solid state reaction was reported and, on the same sintering conditions, the 95% of the theoretical density was achieved [13]. Al-doped LTP ($\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$) has also been sintered by SPS and fully dense materials were obtained [14, 15]. Other Nasicon materials as $\text{LiHf}_2(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ have been successfully sintered using SPS [16, 17]. As far as our knowledge, there is no paper reporting the systematically study of M^{3+} -doped LTP materials sintered by SPS.

VI.2. SPS experiments

Spark Plasma Sintering has been used in order to obtain full dense materials and to avoid grain growth. Four different materials were densified: $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (LTP), $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP03), $\text{Li}_{1.3}\text{Cr}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LCTP03) and $\text{Li}_{1.3}\text{Fe}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LFTP03). With the aim of studying the differences in sintering behaviour of $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ when doping with Al, Cr and Fe, substitution degree in LTP was fixed.

In order to be able to prepare dense nano-sized ceramics, it is necessary to map up the sintering parameters that yield fully dense compacts pared with a very limited grain growth. The critical temperature above which the grain growth rate becomes appreciable is largely determined by the properties of the powder precursors, e. g. their particle size, reactivity, degree of agglomeration, etc., but also by the applied heating rate and pressure [1]. Initial particle packing has been demonstrated to play a significant role on the sintering procedure [18]. For this reason, initial powders were mechanically milled in 2-propanol using ZrO_2 balls in a Retsch PM100 Planetary Ball Mill and two different milling conditions were used:

- 1.- 100 rpm 10 minutes (MM100-10)
- 2.-300 rpm 15 minutes (MM300-15)

Figure VI.2 shows XRD patterns of the as prepared and milled powders of LTP sample. Mechanical milling in conditions 1 does not produce any changes in crystal structure, however a more energy milling (conditions 2) causes the formation of a

second phase which can be seen marked with asterisk in Figure VI.2. The extra maxima can be indexed in an orthorhombic symmetry (S. G. Pmna) corresponding with LiTiOPO_4 compound (PDF: 01-077-0789). Sample milled at 300 rpm during 15 minutes was discarded.

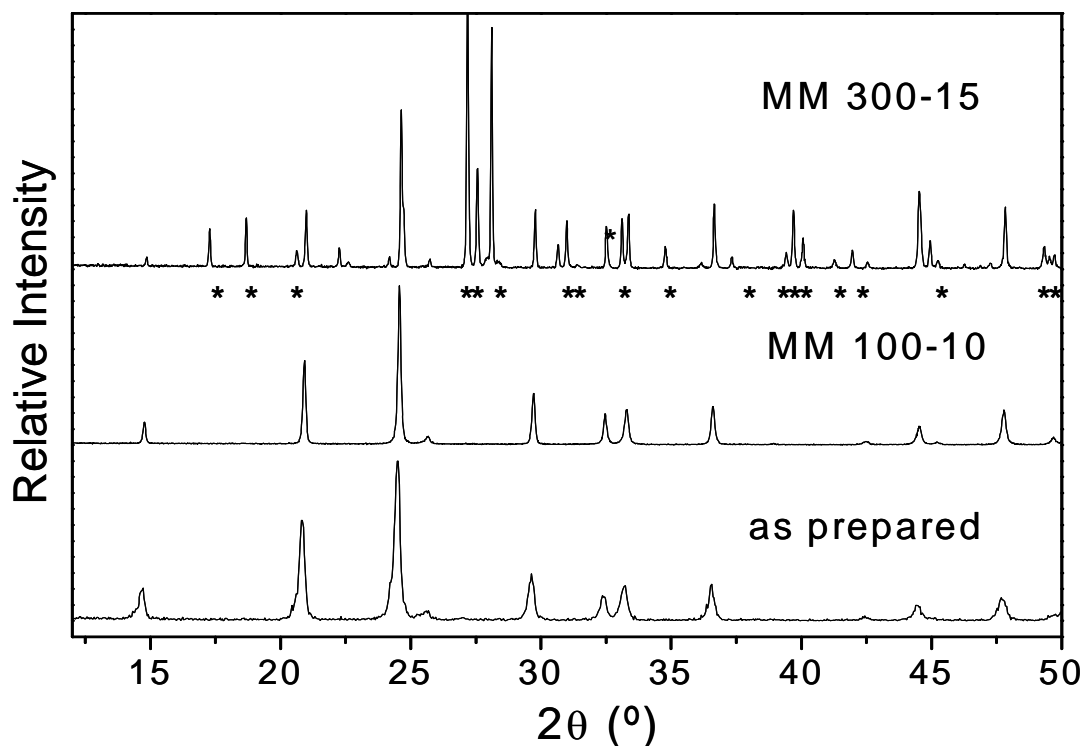


Figure VI.2. XRD patterns of LTP as prepared, mechanical milled 10 min at 100 rpm (MM100:10) and mechanical milled 15 min at 300 rpm (MM300-15).

Figure VI.3 shows SEM micrographs of milled (100-10) samples of different composition. After milling, size of agglomerates slightly decreases, but Al-doped sample showing the biggest ones (Figure VI.3b). Moreover, in this sample some areas formed by bigger and faceted particles of about $1\mu\text{m}$ have been found (inset in Figure VI.3.b), in the same way as described in chapter III.

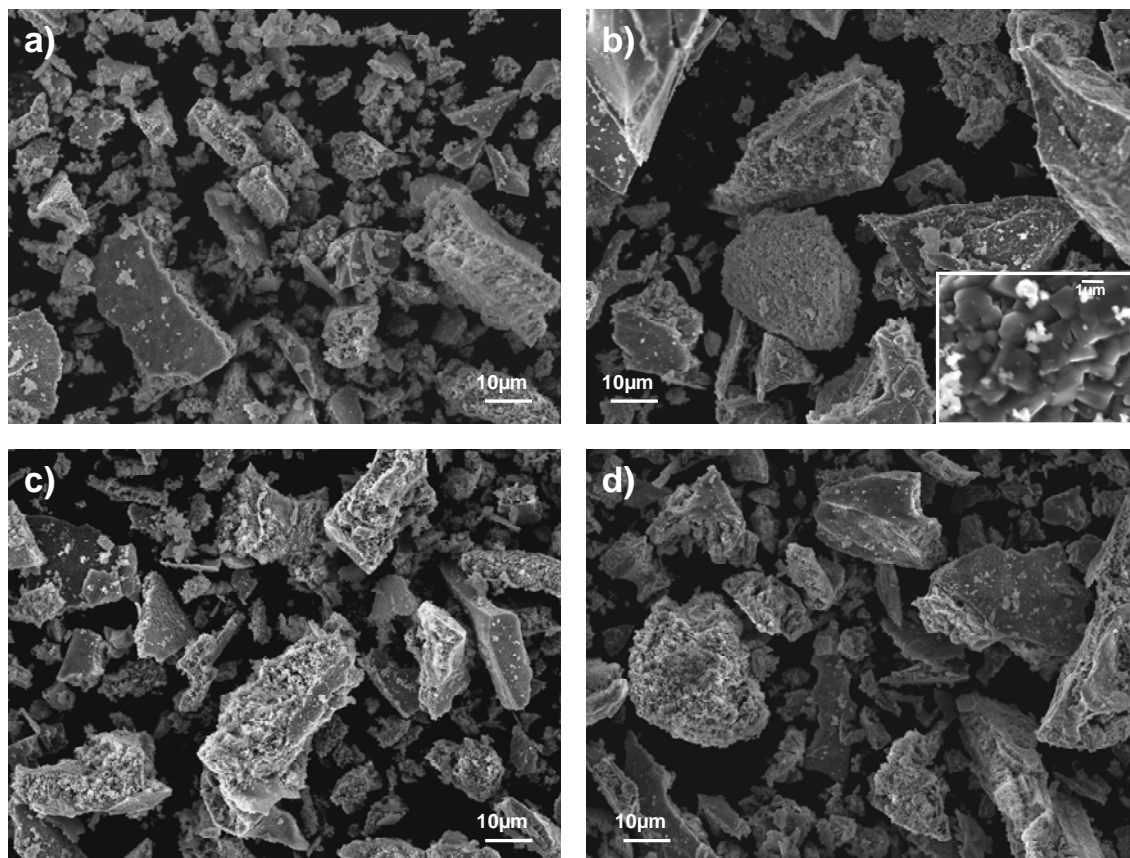


Figure VI.3. SEM micrographs of LTP (a), LATP03 (b), LCTP03(c) and LFTP (d) samples mechanically milled 10 minutes at 100 rpm.

Sintering experiments were carried out in a SPS unit Dr. Sinter 2050 (SPS Syntex Inc., Japan). The samples were loaded in a graphite pressure die and enclosed by graphite papers. The die was heated by allowing a pulsed direct current to pass through it. The pulses have a time-duration of 3.3 ms and a pulse sequence consisting of twelve pulses followed by a period of 6.6 ms of no current was used (12 pulses On:2 pulses Off), with a maxima voltage of 3.5V and current 635A. Samples with a diameter of 12 mm and a thickness of 2-2.5 mm were prepared in vacuum using a uniaxial pressure of ranging from 50 to 100 MPa. The pressure was typically applied at room temperature and held constant until the end of the sintering cycle. The temperature was measured with a thermal couple inserted into the graphite die. The set-up is provided with a dilatometer for recording the shrinkage. The linear shrinkage rate discussed below is defined as $d(-\Delta L/L_0)/dt$, with L_0 being the thickness of the green body at room

temperature under appropriate pressure. The ΔL -values were corrected for the contribution related to the expansion of the graphite die set and Al_2O_3 . Since the mass and diameter of the sample are constant during the SPS process, the linear shrinkage defined above is also a measure of the volume shrinkage and density is easily extracted from measurements.

Initially, the sintering behaviour of each sample was studied using a constant heating rate of $50^\circ\text{C}/\text{min}$ and a pressure of 75MPa , in order to determine the onset temperature of densification, T_0 , which is defined as the temperature at which shrinkage starts, generally known as the starting of the intermediate stage of the sintering; and the temperature at which the sample had achieved its final density, T_f , defined as the temperature at which ΔL is constant. Table VI.1 shows the observed T_0 , T_f and final density, together with the experimental parameters. The density of the samples was determined from the weight and physical dimensions and also by the Archimedes method using water as the immersion fluid.

From results discussed in previous chapter, LTP sample obtained at 800°C was decided to be used for SPS experiments.

Table VI.1. Sintering parameters of initial experiments, T_0 , T_f and final density values.

Sample	Heating rate	T_0	T_f	Holding time	Pressure	Density
LTP	$50^\circ\text{C}/\text{min}$	760°C	950°C	5 min	75 MPa	90%
LATP03	$50^\circ\text{C}/\text{min}$	760°C	950°C	3 min	75 MPa	98%
LCTP03	$50^\circ\text{C}/\text{min}$	720°C	850°C	5min	75 MPa	86%
LFTP03	$50^\circ\text{C}/\text{min}$	540°C	700°C	0 min	75 MPa	95%

Density values of at least 85% were obtained, which is high enough to ensure a proper electrical connectivity of particles. These materials are significantly denser than that obtained by conventional sintering process (chapter IV). Once activated, the densification occurs very fast, within less than 10 min, and in a very narrow temperature interval. Sintering curves are shown in Figure VI.4 which represents the % of the

theoretical density versus time and heating ramps are included. The observed decrease of density is due to expansion of the graphite die since these curves are not corrected. As heating rate and pressure are constant in these set of experiments, curves are easily comparables.

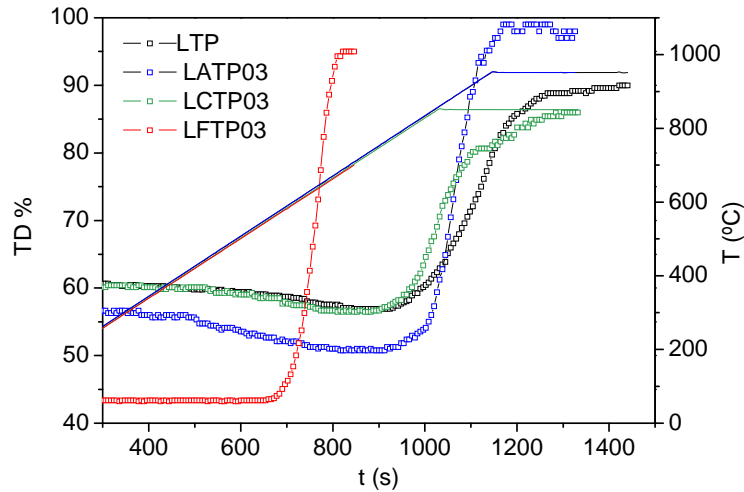


Figure VI.4. Sintering curves observed during SPS in experiments summarized in Table VI.1. The heating ramps used are included.

The onset of shrinkage starts at 720-760°C for the undoped, Al-doped and Cr-doped compositions and at 550°C for the Fe-doped sample. The linear shrinkage rate plotted versus time curves are shown in Figure VI.5. The onset of shrinkage is generally known as the starting point of the grain sliding mechanism, where the open pore channels start to shrink [19]. This happens at much lower temperature in Fe-doped than any other sample as seen in Figure VI.5. The occurrence of a maximum linear shrinkage rate indicates a change of densification mechanism from grain sliding one to a controlled diffusion grain growth mechanism [20]. On the other hand, a broader curve is obtained in the undoped sample, which means a slower sintering kinetics.

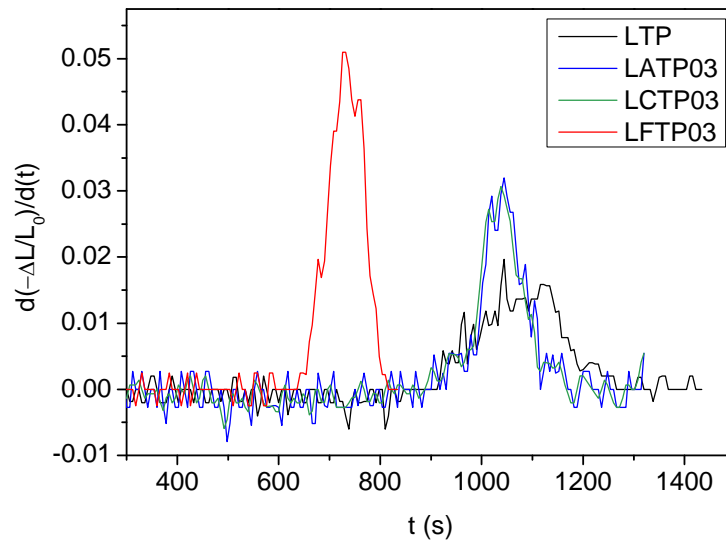


Figure VI.5. Linear shrinkage rate plotted against time for experiments summarized in Table VI.1.

In order to reduce grain growth, a second series of experiments were performed, where samples were heated to the temperatures of the maximum shrinkage rate according to the sintering curves recorded for the first series of preparations (see Figure VI.4) using higher pressures as is seen in Table VI.2, which contains the sintering parameters used for this series of sintering experiments.

Table VI.2. Sintering parameters of second series of experiments, T_0 , T_f and final density values.

Sample	Heating rate	T_0	T_f	Holding time	Pressure	Density
LTP	50°C/min	650°C	900°C	2 min	90 MPa	97%
LATP03	50°C/min	660°C	900°C	0 min	90 MPa	99%
LCTP03	50°C/min	640°C	850°C	3min	90 MPa	97%
LFTP03	100°C/min	460°C	600°C	3 min	90 MPa	95%
LFTP03	100°C/min	450°C	500°C	10 min	100 MPa	81%

All samples obtained show densities exceeding 95% when a pressure of 90MPa was used. The Fe-doped sample was also sintered at 500°C using a pressure of 100 MPa in an attempt to avoid graphite contamination and reduction but the resulting density

was too low. Sintering curves of samples in which a pressure of 90 MPa was used, are shown in Figure VI.6.

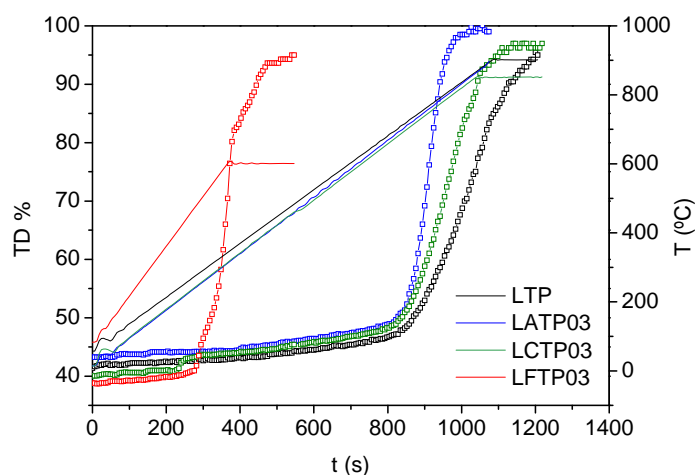


Figure VI.6. Shrinkage curves of samples sintered with a pressure of 90 MPa in conditions shown in Table VI.2.

The shrinkage onset temperature was reduced 100°C by increasing the pressure as is seen in Table VI.2. Although a higher heating rate was used in the case of the Fe-doped sample, the difference between the onset temperature and the final temperature is approximately the same as in the first experiment (Table VI.1). On the contrary, the densification of undoped, Al and Cr-doped samples need higher temperature to reach full density.

Sintering takes place in reduction conditions as the heating is carried out in graphite environment. After sintering, the surface layer became black indicating carbon contamination in the SPS process. Samples were polished to remove graphite paper, and typically annealed in air at 700°C for a few hours. When the specimen was annealed in air, black colour disappear which indicated that the annealing conditions were effective to eliminate carbon contamination. However, after annealing in air, the Cr- and Fe-doped samples were observed to have different colour on the upper and lower side of the tablets produced, the lower one being darker than the original colour (Figure VI.7).

Contrary, undoped and Al-doped samples are white and did not show any colour variation.

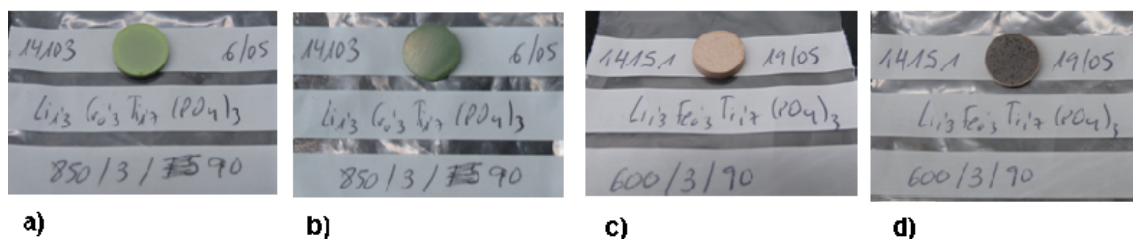


Figure VI.7. Images of the Cr- doped (a,b) and Fe-doped (c,d) samples showing the difference in colour of the upper (a,c) and lower (b,d) sides.

Several reasons may be proposed to explain why down face of the pellets are darker: accumulation of dopants, diffusion of graphite and accumulation of lithium ions.

Trying to find an explanation to this phenomenon, XRD data of both sides were collected (Figure VI.8.) and Rietveld refinement showed no differences in the pattern or cell parameters. SEM micrographs and EDS analysis were then carried out and Table VI.3 shows the EDS analysis of Fe- and Cr-doped samples in both sides. No evidence of different composition was found.

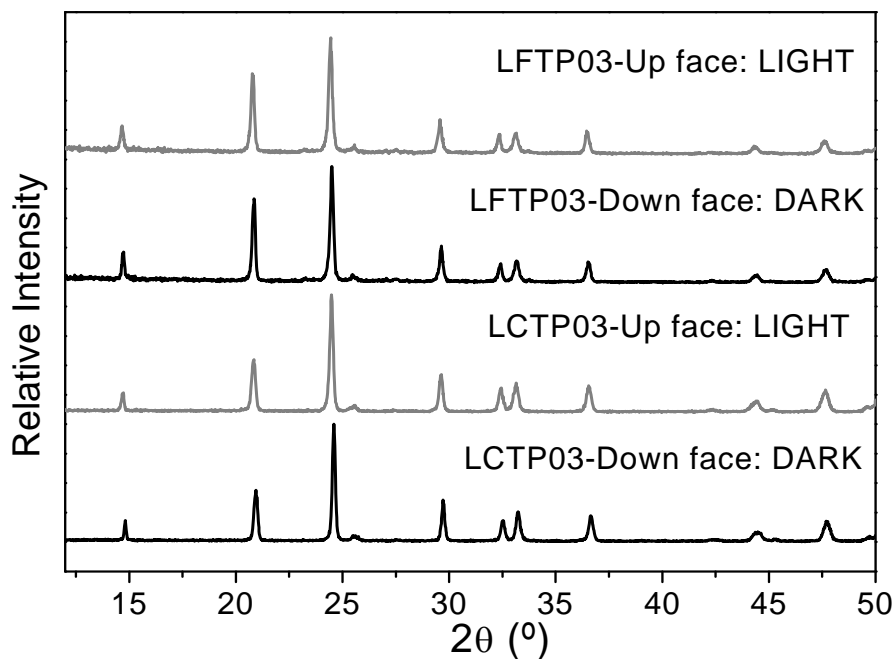


Figure VI.8. XRD patterns of Cr- and Fe- doped samples which show different coloration in both sides of the pellet.

Table VI.3. EDS analysis of both up and down surfaces of the LFTP03 and LCTP03 samples, sintered in SPS and annealed in air at 700°C.

LFTP03	C	P	Ti	Fe	O
Up (light)	11(2)	12(1)	6.6(3)	0.9(4)	68.4(7)
Down (dark)	13(5)	11(3)	6(1)	0.9(3)	68.3(6)

LCTP03	C	P	Ti	Cr	O
Up (light)	10(2)	13(1)	6.7(5)	1.1(1)	68.8(1)
Down (dark)	10(3)	13(1)	7(1)	1.2(1)	68.7(2)

All results in atomic %

Since neither XRD patterns nor EDS analysis reveal any substantial difference between the two sides, we think the only reason for the different colour should be due to accumulation of lithium ions on one side, as a consequence of the electrical current passing through the sample, and the colour might be originated from reduction of the trivalent metal as is depicted in Figure VI.9. XPS studies are needed to confirm this hypothesis.

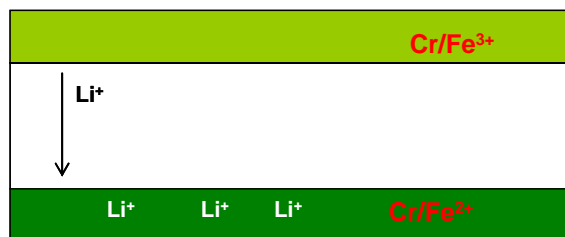


Figure VI.9. Scheme of the movement of Li^+ ions and subsequent reduction of metal.

Another example of composition modulation during SPS procedure has been published recently. During the synthesis of $\text{Na}_{24}\text{Si}_{136}$ from Na_4Si_4 and Si by SPS, a thin film of sodium was observed to condensate on the cathode side. The authors propose that oxidation of Si_4^{4-} takes place on the anode; while Na^+ is reduced at the cathode [21].

In order to avoid the current to pass through the sample, sintering experiments were carried out using Al_2O_3 as blocking element. 0.68 g of Al_2O_3 was placed both on the bottom and top of the Nasicon powder to obtain a non conducting layer of a thickness $\sim 1.5\text{mm}$. Graphite paper was used to separate the sample from the Al_2O_3 (Figure VI.10). The same sintering parameters of second series of experiments were set, which are summarized in Table VI.4.

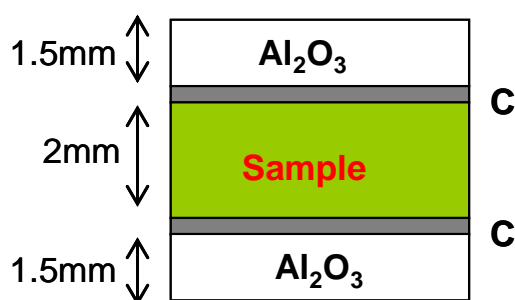


Figure VI.10. Outline of the SPS experiments using Al_2O_3 to block the current to pass through the sample.

Table VI.4. Sintering parameters of SPS experiments that use Al_2O_3 to block the current, T_0 , T_f and final density values.

Sample	Heating rate	T_0	T_f	Holding time	Pressure	Density
LTP	50°C/min	670°C	900°C	2 min	90 MPa	91%
LATP03	50°C/min	640°C	900°C	0 min	90 MPa	99%
LCTP03	50°C/min	685°C	850°C	5min	90 MPa	89%
LFTP03	100°C/min	520°C	600°C	3 min	90 MPa	94%

It should be noted that when samples were sintered using Al_2O_3 to block the current, no differences in coloration was observed in different sides of samples. Figure VI.11 shows the sintering curves obtained using Al_2O_3 to block the current.

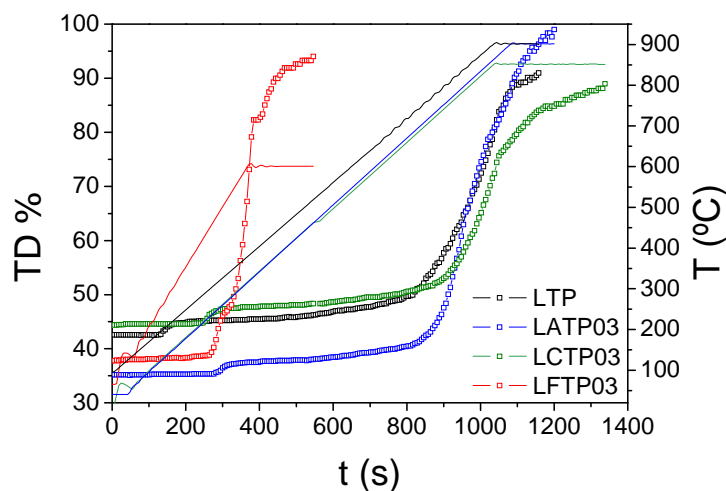


Figure VI.11. Sintering curves of samples prepared using Al_2O_3 to block the current. The heating ramps used are included.

T_0 and T_f values have been found to be the same with and without Al_2O_3 as seen in Table VI.4 and Figure VI.11. The shrinkage curves of the samples with and without Al_2O_3 are shown in Figure VI.12. It can be noted that the curves are corrected from contributions from the thermal expansion of die itself and from Al_2O_3 via zero curve measurements. It can be concluded that the sintering curves are very similar and the presence of Al_2O_3 does not affect sintering behaviour of studied samples.

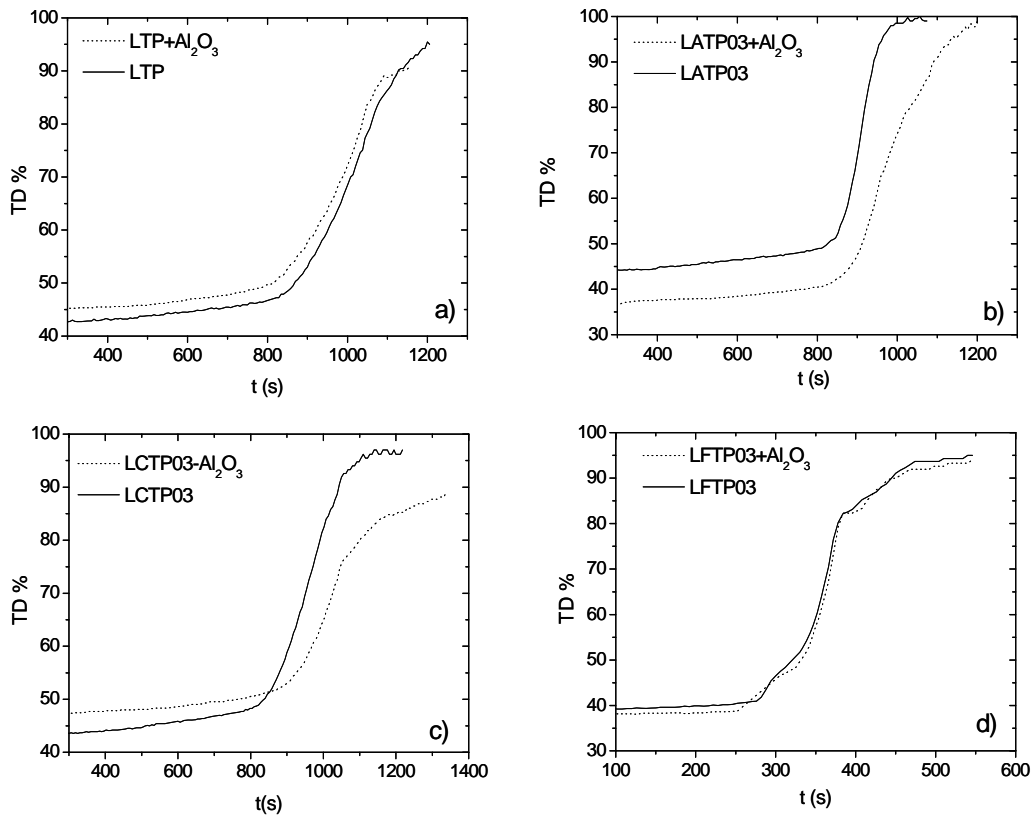


Figure VI.12. Comparison of shrinkage curves obtained during the SPS of LTP a), LATP03 b), LCTP03 c) and LFTP03 d) with and without Al_2O_3 .

Samples sintered with a blocked current have been characterized by XRD and SEM and their electrical properties have been studied. Observed results are discussed in following sections.

VI.3. Structural and microstructural characterization

The XRD patterns of this series of SPSed samples prepared with blocked current are shown in Figure VI.13. As can be observed, all of them conserve the Nasicon-type structure with rhombohedral symmetry. No evidence of impurities were found except in the LFTP03-SPS sample where small diffraction peaks appear, marked in Figure VI.13, due to the presence of $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ phase with monoclinic symmetry and space group $\text{P2}_1/\text{n}$ similar to the observations made by ND before sintering. The presence of this phase should be responsible for the lower sintering temperature of this sample compared to the others.

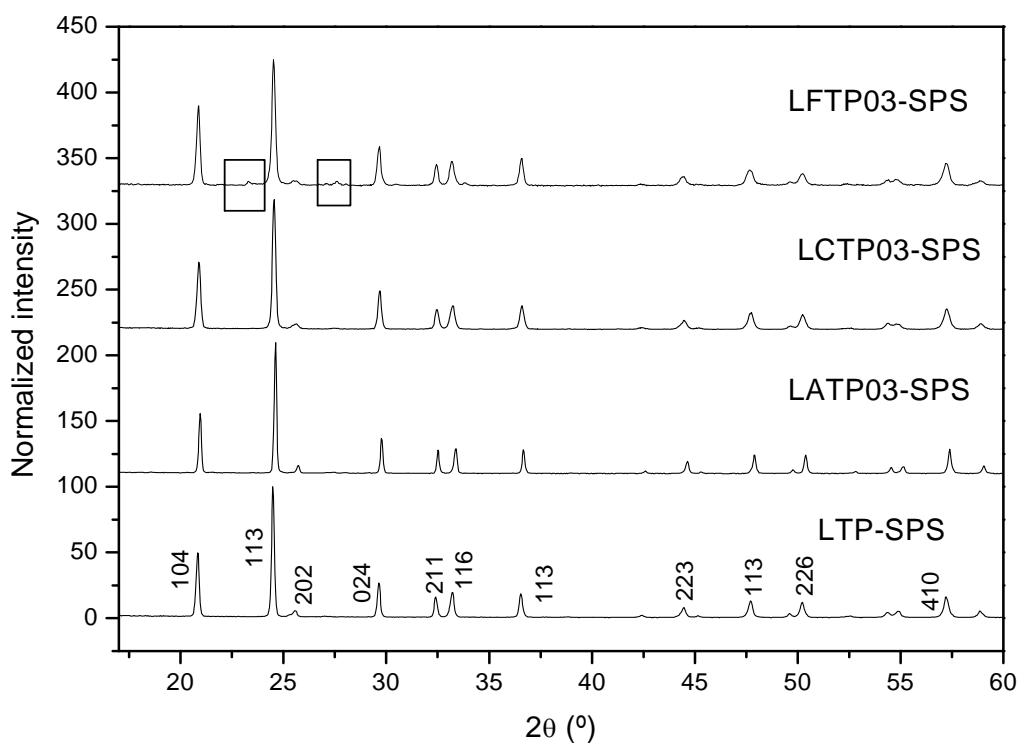


Figure VI.13. XRD patterns of Spark Plasma Sintered samples with blocked current.

Rietveld refinement of the data was carried out and the most significant results are summarized in Table VI.5. As can be noted, cell parameters and volume variation agrees well with what was expected by atomic radius ($r(\text{Al}^{3+}) = 0.535 \text{ \AA}$, $r(\text{Ti}^{4+}) = 0.605 \text{ \AA}$, $r(\text{Cr}^{3+}) = 0.615 \text{ \AA}$, $r(\text{Fe}^{3+}) = 0.645 \text{ \AA}$) which proves substitution of Ti^{4+} .

Table VI.5. Cell parameters, volume and atomic coordinates obtained from Rietveld refinement of XRD data of SPSed samples with Al_2O_3 .

		LTP-SPS	LATP03-SPS	LCTP03-SPS	LFTP03-SPS
a (Å)		8.5078(7)	8.5010(4)	8.5132(9)	8.5129(6)
c (Å)		20.9061(19)	20.8316(12)	20.9573(25)	20.9601(21)
V(Å³)		1310.51(19)	1303.75(12)	1315.38(25)	1315.47(19)
Ti/M	z	0.1416(1)	0.1413(1)	0.1414(1)	0.1405(1)
P	x	0.2887(4)	0.2895(4)	0.2870(4)	0.2881(6)
	x	0.1867(7)	0.1861(7)	0.1841(6)	0.1841(9)
O1	y	0.9946(7)	0.9908(8)	0.9910(7)	0.9885(11)
	z	0.1900(2)	0.1895(3)	0.1894(2)	0.1871(4)
	x	0.1870(6)	0.1876(6)	0.1848(5)	0.1865(8)
O2	y	0.1640(6)	0.1624(6)	0.1611(5)	0.1659(8)
	z	0.0806(2)	0.0808(3)	0.0797(2)	0.0802(4)
R_b		5.59	3.65	2.63	3.49
R_{wp}		17.4	15.6	14.0	17.6
R_f		5.44	2.26	1.61	2.45

SEM micrographs with 1500 magnification of the fracture surface of SPSed samples using Al_2O_3 to block the current with the sintering parameters given in Table VI.4, are shown in Figure VI.14. As can be observed, the degree of densification is high since grain boundaries are difficult to identify. Images show high density samples with homogeneous microstructure except for LATP03-SPS sample (Figure VI.14.b) which is also fairly dense but exhibited large particles embedded in a fine grained environment. Comparing with images of the samples of the same composition, processed by conventional sintering (Figure VI.15), the SPSed samples contain smaller particles and

exhibit higher density. Sintering takes place through densification mechanism whereas grain growth has been reduced. In the LATP03-SPS sample also larger grains can be seen which are not present in another composition. Images shown in Figures VI.16 to VI.19 shows SPSed samples depicted in Figure VI.14 with higher magnification.

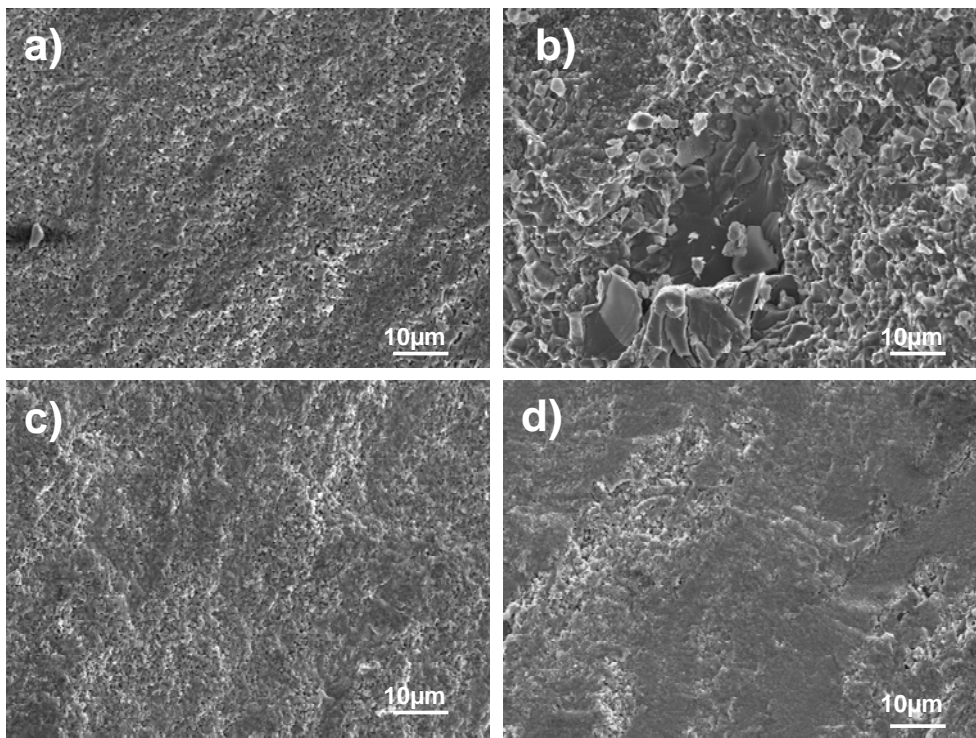


Figure VI.14. SEM micrographs of samples LTP-SPS (a), LATP03-SPS (b), LCTP03-SPS (c) and LFTP03-SPS (d).

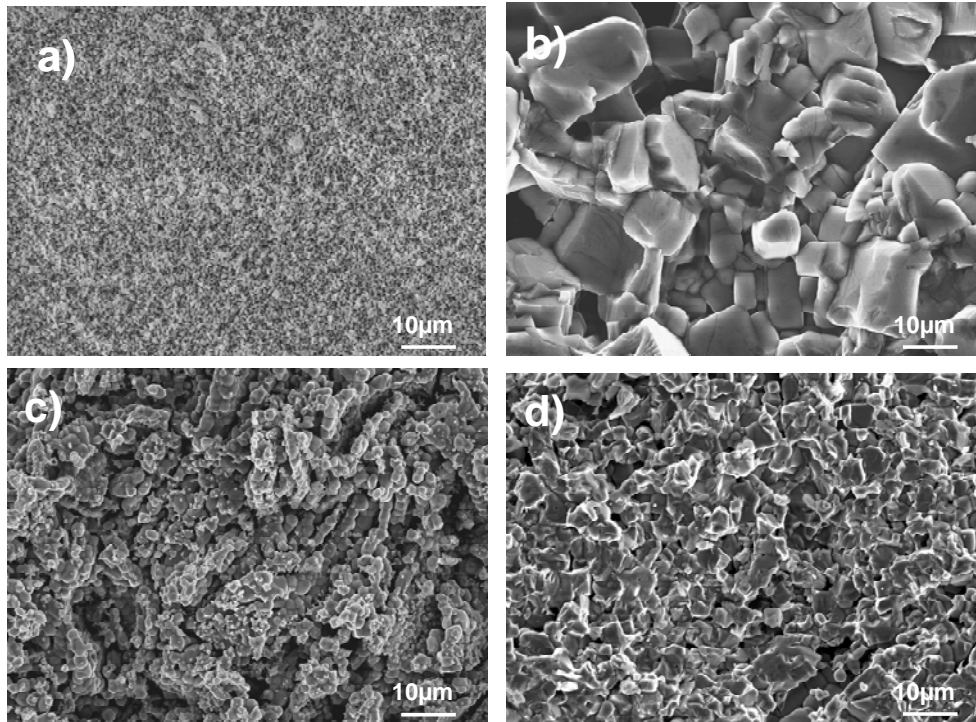


Figure VI.15. SEM micrographs of fracture surface of samples LTP-SC (a), LATP03-SC (b), LCTP03-SC (c) and LFTP03-SC (d).

A high magnified SEM micrograph of LTP-SPS can be seen in Figure VI.16. Some areas are completely dense, but pores are present and homogenously distributed with an average size about 200 nm. Some smaller (100 nm) and larger pores (600 nm - 1 μm) can be found. Average particle size of 400 nm is observed while particles of 800 nm were obtained using conventional sintering.

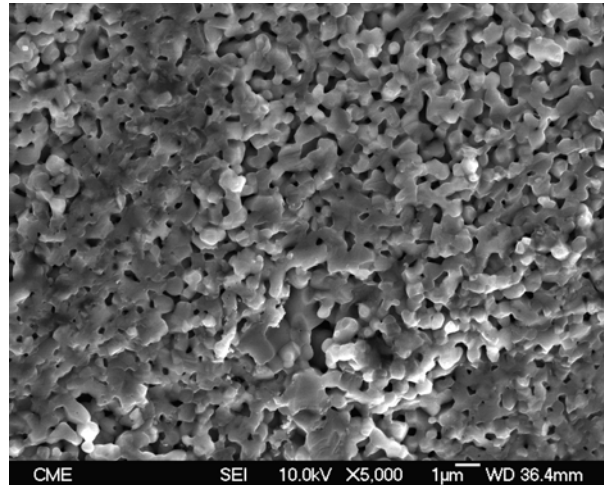


Figure VI.16. SEM micrograph magnified 5000 times of the fracture surface of LTP-SPS.

A higher magnification SEM micrograph of LATP03-SPS sample is shown in Figure VI.17. Two types of grains have been found, the biggest with irregular shape and average size of 1.4 μm , and smallest have been measured to have an average size of 680 nm and spherical shape. This bimodal microstructure was also observed in LATP03-CS sample, so is not related to the sintering method. As it has been reported for different materials, abnormal grain growth may be associated with a small shift in the stoichiometry of the samples [22].

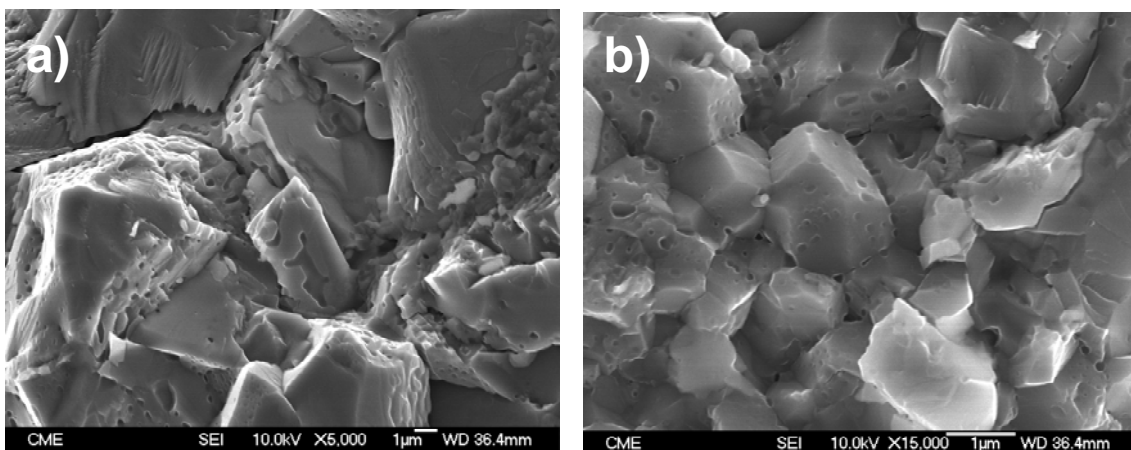


Figure VI.17. SEM micrograph of the fracture surface of LATP03-SPS magnified 5000 times and a) and 15000 times b).

A SEM micrograph of the sample LCTP03-SPS₃ is shown in Figure VI.18. Similarly to the LTP-SPS sample, the LCTP03-SPS show areas with high density with spherical-shaped trapped pores of about 100 nm in size and other areas where the individual grains are separated by larger pores. The average grain size has been measured to be 450 nm having a spherical shape.

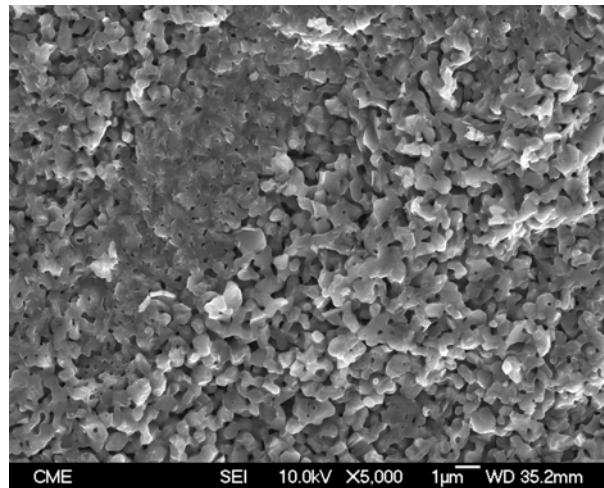


Figure VI.18. SEM micrograph magnified 5000 times of the fracture surface of LCTP03-SPS.

Finally, in LFTP03-SPS sample (Figure VI.14.d) a fully dense area has been found covering most of the fracture surface of the sample, though parts containing small cracked areas are also found. A SEM micrograph of such a cracked area is depicted in Figure VI.19. It is consisting of small spherical isolated particles (200-300 nm) and bigger ones (600-800 nm) as a consequence of sintering.

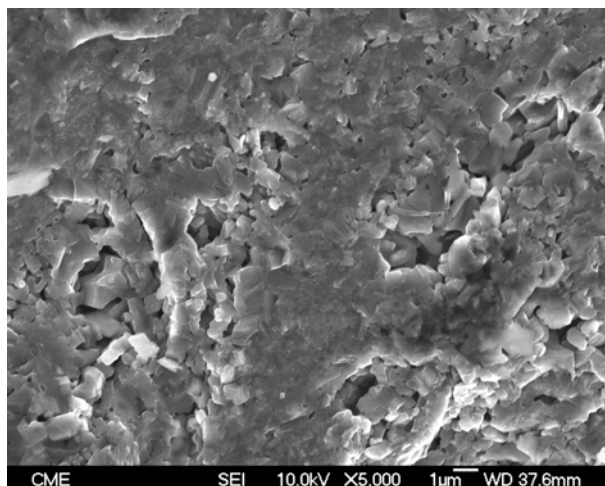


Figure VI.19. SEM micrograph magnified 5000 times of the fracture surface of LFTP03-SPS.

VI.3. Impedance spectroscopy

Samples of the above composition sintered by SPS using Al_2O_3 as current insulator have been electrically characterized. Data analysis has been carried out in the same way as described in chapter V and all samples show typical features of ionic conductors. Figure VI.20 shows, as an example, the impedance plots of LTP-SPS at -140°C . A small semicircular arc passing through the origin can be seen, which correspond to de bulk conductivity (inset in Figure VI.21), another arc at lower frequencies corresponding to grain boundary resistance and finally a long spike due to the blocking of carriers at the electrode probes the ionic character of carriers. In all samples studied, the arc corresponding to grain boundary is bigger than the one corresponding to the bulk, which means that electric properties are dominated by grain boundary effects as it is explained in the literature [14]. In general, better resolution of semicircles was observed in SPSed samples than that processed by conventional sintering. In Figure VI.21 real part of permittivity versus frequency plots are presented for LATP03 processed by conventional sintering (a) and SPS (b). A large plateau is observed in SPSed sample which can not be observed in CSed. This plateau is due to relaxation mechanisms in grain boundaries (seen as dispersive regime in conductivity

plot). From facts, larger plateau and better resolved semicircles, it can be stated that a well defined grain boundary exist in SPSed which means better electrical quality.

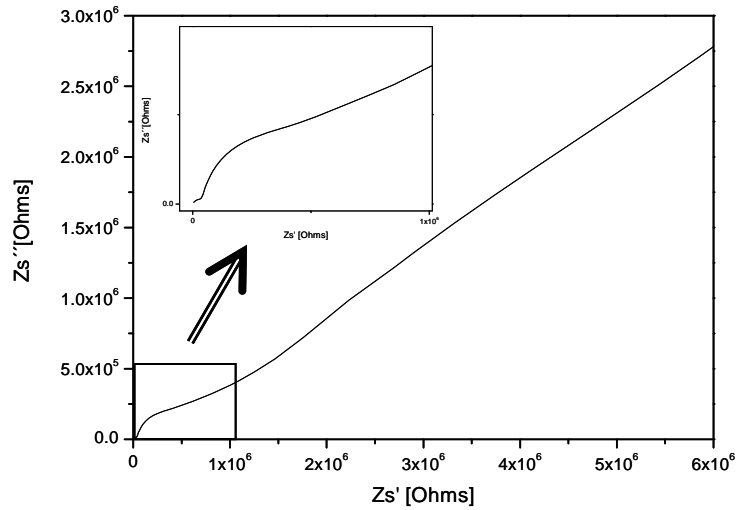


Figure VI.20. Impedance diagram at -140°C of LTP-SPS+ Al_2O_3 . The inset shows a zoom of the high frequencies region where the semicircle related to bulk conductivity may be appreciate.

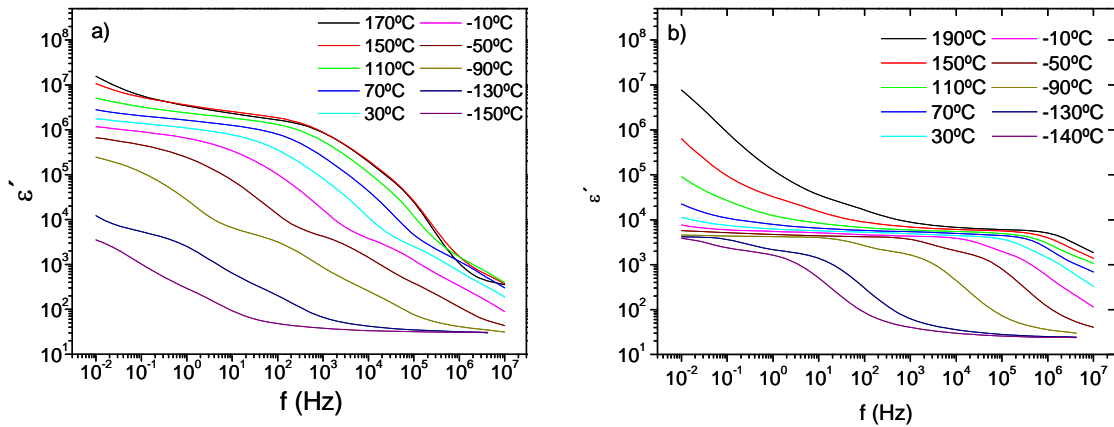


Figure VI.21. Frequency dependence of the real part of the permittivity in LATP03 samples, processed by conventional sintering (a) and SPS (b).

All samples follow the Arrhenius behavior both in bulk and grain boundary regions (Figure VI.22) and conductivity values, activation energies and pre-exponential factors have been extracted from the fitting and are exposed in Table VI.6 together with results obtained in conventionally sintered samples (chapter V).

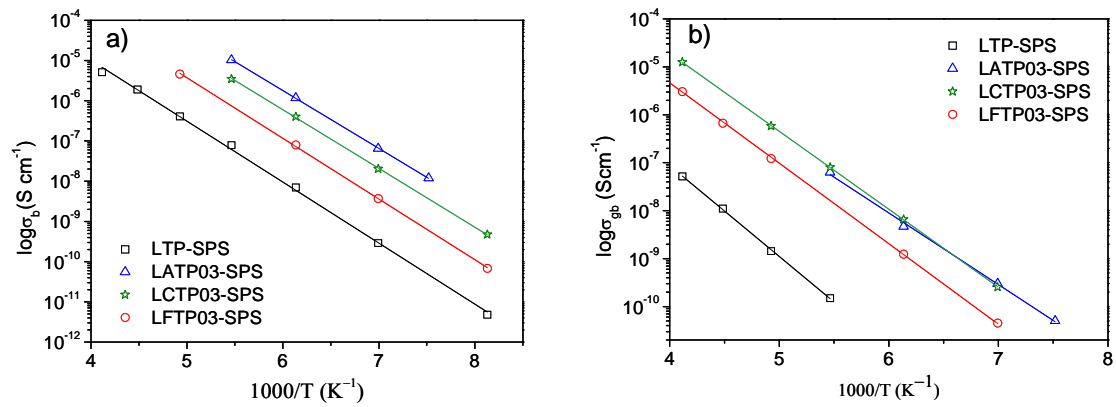


Figure VI.22. Arrhenius plot of LTP-SPS in the bulk a) and grain boundary b).

Table VI.6. Capacitance, activation energy, pre-exponential factor and ionic conductivity at room temperature of LTP, LATP03, LCTP03 and LFTP03 samples, processed by conventional sintering and SPS. Relative density of each sample is also included.

Sample		BULK				GRAIN BOUNDARY				% Dens
		C pF	Ea (eV)	log σ_0 (S cm^{-1})	σ_{RT} (S cm^{-1})	C nF	Ea (eV)	log σ_0 (S cm^{-1})	σ_{RT} (S cm^{-1})	
LTP	CS	15.1	0.31	1.07	$6.56 \cdot 10^{-5}$	0.15	0.48	1.58	$3.01 \cdot 10^{-7}$	60
	SPS	13.2	0.30	1.06	$9.60 \cdot 10^{-5}$	0.06	0.38	0.52	$1.45 \cdot 10^{-6}$	91
LATP03	CS	33.5	0.29	2.78	$7.47 \cdot 10^{-3}$	3.94	0.32	1.21	$8.18 \cdot 10^{-5}$	71
	SPS	17.2	0.29	2.86	$1.11 \cdot 10^{-2}$	1.58	0.30	0.92	$8.05 \cdot 10^{-5}$	99
LCTP03	CS	16.1	0.30	1.84	$5.68 \cdot 10^{-4}$	0.25	0.34	0.94	$1.79 \cdot 10^{-5}$	51
	SPS	12.6	0.29	2.52	$4.25 \cdot 10^{-3}$	0.78	0.33	0.79	$2.15 \cdot 10^{-4}$	89
LFTP03	CS	21.0	0.30	2.36	$1.98 \cdot 10^{-3}$	1.01	0.34	1.57	$6.06 \cdot 10^{-5}$	65
	SPS	22.8	0.30	2.12	$1.14 \cdot 10^{-3}$	0.27	0.34	0.38	$5.62 \cdot 10^{-5}$	94

CS. Conventional sintering at 1000°C.

SPS: Spark Plasma Sintering using Al_2O_3 as current blocking.

Results shown in Table VI.6 reveal that substitution of aluminum, chromium and iron on LTP clearly enhances ionic conductivity although samples have similar density. This indicates that increased conductivity is not due to improved densification alone. The possible causes for increased conductivity may be an increase in lithium content, a change in the bottleneck size or a change in grain boundary character [13].

Activation energy in bulk remains constant with composition as it is noticed by similar slopes in Figure VI.22a and the differences in conductivity are determined by pre-exponential factors.

Iron and aluminum-doped samples show similar conductivity values despite the different density level reach with SPS and CS, pointing out that even if the residual porosity is high (30-35%), the connectivity between grains seems to be sufficient to ensure effective lithium transport in the samples. Similar observations are reported in zirconia samples as long as the residual porosity is < 25 % [23].

On the other hand, LCTP03 and LTP samples show improved grain boundary conductivity which may be related to improvement in density, slightly important in these two samples. Similar conductivity enhancement with SPS has been reported [13]. It should be noted that the observed grain boundary conductivity in LTP-SPS ($1.45 \cdot 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$) is higher than values reported for conventionally sintered and hot pressed LTP ($4 \cdot 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$ and $2 \cdot 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$ respectively) [24]. The highest conductivity values ($\sigma_b = 1.1 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ and ($\sigma_{gb} = 8.1 \cdot 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$) have been found in LATP03-SPS sample and are comparable to the best values reported in the literature.

VI.5. Conclusions

- Spark Plasma Sintering have been used to produce high dense materials of $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ composition with $\text{M} = \text{Al}, \text{Cr}$ and Fe and $x = 0$ and 0.3 . The kinetic windows within which it is possible to obtain fully dense ceramics and simultaneously reduce grain growth have been defined.

- Increasing heating rate and/or pressure shifted the sintering to lower temperatures.

- Undoped samples experiments a slower sintering kinetics.

- Fe-doped sample has been found to sinter at much lower temperature than the other samples which may be related with the presence of small amount of $\text{Li}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$. Using a pressure of 90MPa, Fe-doped sample sinters at temperature as low as 600°C while 850-900°C was necessary to fully densify LTP, LATP03 and LCTP03 samples.

- When $\text{M} = \text{Fe}$ or Cr , pulsed DC current have been demonstrated to pass through the sample changing color characteristic of surfaces.

- The use of Al_2O_3 as current blocking does not affect sintering procedure.

- The rapid heating rates used in SPS made it possible to shorter the sintering process to 8-20 minutes, to avoid crystallization of secondary phases during sintering and to prepare samples with fine-grained microstructures.

- SPS remove most of the pores and result in a rather dense microstructure. The grain size is smaller in SPSed samples than in conventionally sintered. No significant grain growth was observed except for the LATP03 sample where a bimodal microstructure was found. Sintering occurs preferentially through a densification mechanism rather than grain growth.

- Better electrical quality is observed in SPSed samples rather then CSed.

- LTP-SPS and LCTP03-SPS samples show one order of magnitude increased conductivity in grain boundaries due to the big increase in density (from 53% to 90%). The connectivity between grains is sufficient to ensure effective lithium transport as long as the residual porosity $< 35\%$.

- Substitution of Al, Cr and Fe clearly enhance conductivity, although samples have similar densities.

VI.6. References

- [1] M. Nygren “SPS Processing of Nano-Structured Ceramics” *Journal of Iron and Steel Research* 14 (2007) 99-103.
- [2] D. Salamon and Z. Shen “Pressure-less spark plasma sintering of alumina” *Materials Science and Engineering: A* 475 (2008) 105-107.
- [3] M. Omori “Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS)” *Materials Science and Engineering: A* 287 (2000) 183-188.
- [4] M. Eriksson, D. Salamon, M. Nygren and Z. Shen “Spark plasma sintering and deformation of Ti-TiB₂ composites” *Materials Science and Engineering: A* 475 (2008) 101-104.
- [5] Z. A. Munir, U. Anselmi-Tamburini and M. Ohyanagi “The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method” *Journal of Materials Science* 41 (2006) 763-777.
- [6] J. R. Groza and A. Zavaliangos “Sintering activation by external electrical field” *Materials Science and Engineering: A* 287 (2000) 171-177.
- [7] K. Vanmeensel, A. Laptev, J. Hennicke, J. Vleugels and O. Vanderbiest “Modelling of the temperature distribution during field assisted sintering” *Acta Materialia* 53 (2005) 4379-4388.
- [8] M. Z. S. Nygren in *Ceramic Science and technology Vol 3, Chapt. 8* pp. 189-214, 2012 Willey-VCH, Germany.
- [9] X. Luo et al., “Synthesis of B-C-N nanocrystalline particle by mechanical alloying and spark plasma sintering,” *Journal of Materials Science*, 41 (2006) 8352-8355.
- [10] T. Kondo, M. Yasuhara, T. Kuramoto, Y. Kodera, M. Ohyanagi and Z. A. Munir “Effect of pulsed DC current on atomic diffusion of Nb-C diffusion couple” *Journal of Materials Science* 43 (2008) 6400-6405.
- [11] D. Salamon, M. Eriksson, M. Nygren and Z. Shen “Homogenous TiB₂ ceramics achieved by electric current-assisted self-propagating reaction sintering” *J. Am. Cer. Soc.* 90 (2007) 3303-3306.
- [12] Y. Kobayashi, T. Takeuchi, M. Tabuchi, K. Ado and H. Kageyama “Densification of LiTi₂(PO₄)₃-based solid electrolytes by park Plasma Sintering” *Journal of Power Sources* 81-82 (1999) 853-858.

- [13] C. M. Chang, Y. I. Lee, S. H. Hong and H. M. Park “Spark Plasma Sintering of $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ -Based Solid Electrolytes” *J. Am. Cer. Soc.* 88 (2005) 1803-1807.
- [14] Z. Wen, X. Xu and J. Li, “Preparation, microstructure and electrical properties of $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ nanoceramics” *Journal of Electroceramics* 22 (2009) 342-345.
- [15] X. Xu, Z. Wen, X. Yang and L. Chen “Dense nanostructured solid electrolyte with high Li-ion conductivity by spark plasma sintering technique” *Mat. Res. Bull.* 43 (2008) 2334-2341.
- [16] J. S. Lee, C. M. Chang, Y. I. Lee, J. H. Lee and S.-H. Hong “Spark Plasma Sintering (SPS) of NASICON Ceramics” *J. Am. Ceram. Soc.* 87 (2004) 305-307.
- [17] C. Chang, S. Hong and H. Park “Spark plasma sintering of Al substituted $\text{LiHf}_2(\text{PO}_4)_3$ solid electrolytes” *Solid State Ionics* 176 (2005) 2583-2587.
- [18] M. Azar, P. Palomero, M. Lombardi, V. Garnier, L. Montanaro, G. Fantozzi and J. Chevalier “Effect of initial particle packing on the sintering of nanostructured transition alumina” *J. Eur. Cer. Soc.* 28 (2008) 1121-1128.
- [19] Y. Aman, V. Garnier and E. Djurado “Influence of green state processes on the sintering behaviour and the subsequent optical properties of spark plasma sintered alumina”, *J. Eur. Cer. Soc.* 29 (2009) 3363-3370.
- [20] F. Lange “Powder processing science and technology for increased reliability” *J. Am. Cer. Soc.* 72 (1989) 3-15.
- [21] M. Beekman, M. Baitinger, H. Borrmann, W. Schnelle, K. Meier, G. S. Nolas and Y. Grin “Preparation and crystal growth of $\text{Na}_{24}\text{Si}_{136}$ ” *J. Am. Cer. Soc.* 131 (2009) 9642-9643.
- [22] M. Eriksson, H. Yan, M. Nygren, M. Reece and Z. Shen “Low temperature consolidated lead-free ferroelectric niobate ceramics with improved electrical properties” *J. Mater. Res.* 25 (2010) 240-247.
- [23] C. Guizard, S. Surbé, G. Baldinozzi y A. Addad “Spark Plasma Sintering of a commercially available granulated zirconia powder-II. Microstructure after sintering and ionic conductivity” *Acta Materialia* 56 (2008) 4658-4672.
- [24] J. Wolfenstine, J. L. Allen, J. Summer and J. Sakamoto “Electrical and mechanical properties of hot-pressed versus sintered $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ” *Solid State Ionics* 180 (2009) 961-967.

Chapter VII

Summary and final conclusions

Lithium based solid electrolytes have been extensively studied for their application in high energy density batteries and fuel cells. Nasicon-type materials were first discovered as three-dimensional ionic conductors and since then, many studies have focused on the development of Nasicon-materials with optimized properties. $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ and their derivatives are among the best candidates because the smaller ionic radius of the Ti^{4+} , as compared to other tetravalent cations, makes channels size more appropriate for lithium and yields an enhanced diffusivity. The crystal structure of $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ is based in the Nasicon rhombohedral structure (S.G. $R\bar{3}c$) and can be described as formed by infinite ribbons of $[\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3]^-$ units with $[102]$ orientation, formed by corner-sharing $[\text{TiO}_6]$ octahedra and $[\text{PO}_4]$ tetrahedra. Li^+ cations may occupy two interstitial positions within this network, the so-called M1 site (one per formula unit, crystallographic position $6b$) and the M2 sites (three per formula unit, crystallographic positions $18e$). The M1 site is six fold coordinated with the oxygen atoms and the M2 site has an eight-fold coordination. Both sites alternate along the channels which form a three dimensional network. In the $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ compound, Li^+ ions occupy preferentially the low connectivity M1 positions. Although the starting

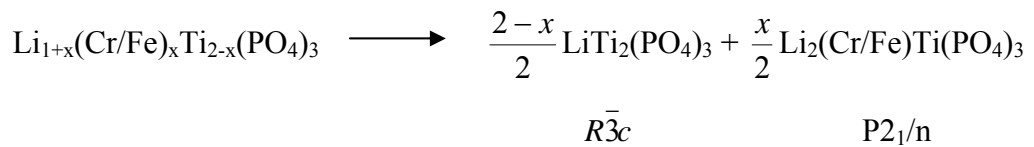
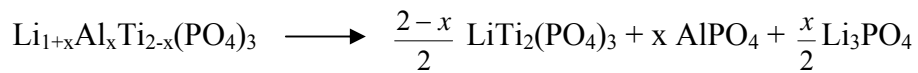
material $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ shows low lithium conductivity, the appropriate substitution of Ti^{4+} with trivalent metals like Al^{3+} , Fe^{3+} or Cr^{3+} improves the electrical properties in two ways. First, it allows a concomitant increase in the carrier (Li^+) content and second, it reduces the activation energy for lithium ion migration. It has been reported that the increase of ionic conductivity observed in $\text{Li}_{1+x}\text{M}^{3+}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ compounds was due both to the increase of the lithium content and to a density increase associated to segregated phases in grain boundaries acting as binders for the grains. M^{3+} cations with larger radii than Ti^{4+} (Sc^{3+} , Y^{3+}) result in segregation of $\text{Li}_3\text{M}^{3+}_2(\text{PO}_4)_3$, while some glassy phase is formed at grain boundaries for smaller M^{3+} (Al^{3+}). This is probably the origin of the high ionic conductivity of almost $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ at room temperature found in $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$. Since its finding, many studies have focused on the determination of the conduction mechanisms in bulk and grain boundaries in these Al-substituted materials and also on their synthesis by alternative methods aimed to reduce grain boundary resistance. Phase segregation, which seems to play a crucial role in the high conductivity observed in this family of compounds, is not a well understood process and, in fact, could cause a stoichiometry imbalance in the bulk of the grains which may yield unwanted electronic conductivity. Moreover, the properties of the Nasicon-type Li^+ conductor compounds strongly depend on their chemical stoichiometry and possible lithium losses associated to high temperature synthesis methods.

In this dissertation, $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ compounds with $\text{M} = \text{Al}$, Cr and Fe and $0 \leq x \leq 1$, have been prepared by means of the Pechini-synthesis method based on sol-gel chemistry. Pechini synthesis uses citric acid (CA) as complexant agent and ethylenglycol (EG) as polymer former in order to reduce segregation of new phases and reducing synthesis temperature which allow preparing materials with small sized particles and avoiding lithium loss. Furthermore, it is possible to control the viscosity and the molecular weight of the polymer by proper variation of the initial components, the time and temperature of polymerization, which allow control over the final microstructure of the material. $\text{TiC}_8\text{H}_{24}\text{O}_4$ ($\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$); $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$; Li_2NO_3 and $\text{M}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Cr}$, Al o Fe) were used as starting reactants. The ratios CA/METAL (METAL = $\text{Li} + \text{M} + \text{Ti}$) and EG/AC were fixed to 2 and 4 respectively which were found to provide homogeneous microstructure. Synthesis temperature was

fixed to 750°C, decreasing that used in conventional sintering methods. Sintering of the obtained powders was carried out by two different processes. Firstly conventional sintering was performed which consisted of cold pressed pellets and subsequent treatment at 1000 ° C for 12 hours. After the characterization of these materials and the study of their electrical properties, four different compositions were chosen on and Spark plasma sintering (SPS) was carried out in order to obtain fully dense materials and to study the effect of density on the electrical properties of these compounds.

Chemical analysis, carried out by Inductive Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES), revealed that lithium content is lower than nominal composition what we interpret as due to errors made during weight as a consequence of hydration of LiNO₃. No evidence of lithium loss was found with sintering treatments used. The structural characterization was carried out by means of X-ray and neutron diffraction measurements which allowed us to determine disposition of lithium atoms within the different interstitial sites. Particle size and morphology was studied by SEM both before and after sintering treatments. When sintered materials were studied, the fracture surface was analyzed in order to investigate the possible blocking effects found by lithium atoms during the conduction mechanisms. Electrical behaviour was studied by impedance spectroscopy in the frequency range of 10⁻² to 10⁷ Hz at different temperatures between -150 and 250°C which allowed us to separately study bulk and grain boundary contributions to the electrical conductivity.

The X-ray diffraction patterns of the as prepared samples reveal Nasicon-type structure (S.G. $R\bar{3}c$) as single phase for $x \leq 0.4$ when $M = Al$ and $x \leq 0.3$ when $x = Cr$ and Fe . For higher x values, different reflexions were found according with reactions



After Rietveld refinement of X-ray and neutron diffraction data, it can be deduced that:

- Certain amount of lithium atoms is placed on M1 sites but diminishes when increasing x value.
- Thermal factor of lithium in M1 site is strongly anisotropic and thermal movement is predominant in *xy* plane.
- Metal atoms added as dopants, substitute titanium in 12c positions just partially, no matter the nature and content of dopant. Additional metal atoms should be forming amorphous phases.
- Introduction of lithium in LTP causes their motion to new sites (M2') which are close to the well known M2, but moved along y direction, generating the conduction channel ...M1-M2'-M1-M2'...
- Increasing temperature causes the movement of lithium from M1 to M2' as well.

SEM observations of samples denote a different microstructure depending on composition. Chromium and iron-doped compounds are formed by small spherical-shaped particles (100 nm) and some bigger ones formed as consequence of some degree of coalescence of small particles. On the other hand, aluminium- doped compounds are constituted by larger particles (100-500 nm) with broad size distribution. Furthermore, grain morphology changed from spherical to faceted with aluminium substitution, which strongly reflects a glassy phase formation during synthesis. Based on literature, this amorphous phase may be a lithium salt whose composition is most likely is Li_3PO_4 . Undoped sample obtained in the same conditions, is made up by heterogeneous sized particles with average particle size of 300 nm.

Conventional sintering of materials was carried out by cool-pressing, the powder with a pressure of 150 MPa and subsequent thermal treatment at 1000°C for 12 h to give rise to pellets of 12 mm diameter and 1mm thickness. Although different optimal conditions have been reported to densify these materials, our purpose was to use the same conditions in all cases and to avoid the use of any binder or additive in order to establish the influence of the different dopants on sintering behaviour. Density values after sintering treatment were calculated with weight and physical dimensions of pellets

and compared with theoretical density obtained from cell parameters. LTP-SC sample was prepared with 43% of the theoretical density and typically increases with the dopant content. The highest values were found in LATP-SC samples with maxima density of 80%. On the other hand, LCTP-SC samples generally show the lowest density values with maxima of 65%, which agrees with reported observations. X-ray diffraction of sintered samples show the formation of small amounts of rutile-TiO₂ in LCTP-SC and LFTP-SC samples, whose proportion increases with the dopant content up to 17.1% weight in LFTP03-SC. On the other hand, X-ray patterns of LATP-SC samples show the presence of some maxima close to the principal peaks of the Nasicon structure, whose intensity increases with aluminium content. Rietveld refinement allowed us, after some attempts, to ascribe these maxima to a new phase isostructural with the original but with different cell parameters in a way that c/a ratio is increased. Such variation in the unit cell is a consequence of the presence of aluminium atoms in M2 cavities, which causes increasing c and reducing a parameters. High-temperature XRD allowed us to study thermal expansion of these materials and observed a small thermal expansion coefficient in c axes ($\alpha_c = 3 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) while negligible expansion occurs along a axes, which in turns is a consequence of elongation of M1 cavity causing cooperative rotation of [PO₄] tetrahedra and [MO₆] octahedra.

Analysis of the fracture surfaces of sintered samples reveals that grain growth together with densification occurs during sintering and polygonal particles are found. Nevertheless, different morphology was found in LATP-SC samples which show bimodal microstructure. Big particles of about 10-20 μm are formed as a consequence of abnormal grain growth. On the other hand, in LCTP-SC samples, some particles of the initial size are found together with bigger ones, which relate a partial sinterization.

Impedance spectroscopy measurements give rise to typical diagrams of ionic conductors with two plateaus in the conductivity versus frequency plots, corresponding to bulk and grain boundary contributions to the conductivity. In the same way, electrical modulus spectra show two maxima whose value is related to capacity of each contribution. Capacity values confirm assignment done of every contribution to bulk and grain boundary regions. Nyquist plot is composed of two overlapped semicircles, as

a consequence of bad electrical quality of material, and the spike characteristic of ionic conductors. Conductivity values at each temperature could be adjusted to an Arrhenius law both in bulk and grain boundaries, and activation energies and pre-exponential factors were extracted. Electrical properties are in all cases dominated by the grain boundary contribution with conductivity values two orders of magnitude lower than bulk. Except in the case of LTP-SC sample, obtained values agree well with which has been previously reported for these compounds, despite the lower density of the samples obtained in this work, what indicates conductivity is not only depending on density but especially on composition. Highest values of conductivity were found in compositions with $x = 0.2-0.3$ with a maximum conductivity of $\sigma_b = 7.5 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ in bulk and $\sigma_{gb} = 8.2 \cdot 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ in grain boundary, in LATP03-SC sample, which is in the same order of the best ionic conductors reported. The maxima of conductivity found with composition, is related with the different disposition of lithium ions within the M1 and M2' cavity, which is optimal in the compositional range $x = 0.2-0.3$.

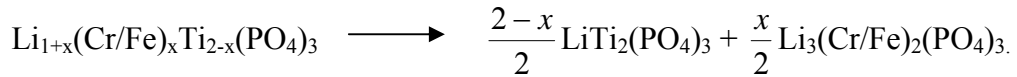
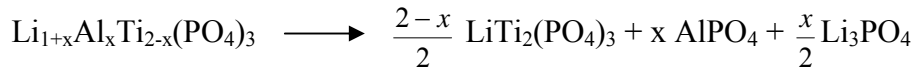
With the purpose of further investigate the relationships between density, composition and electrical properties of these compounds, Spark Plasma Sintering have been used to produce high dense materials in samples of composition $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ with $\text{M} = \text{Al}, \text{Cr}$ and Fe and $x = 0$ and 0.3 . Before sintering, mechanical milling of the powder was carried out in order to decrease the degree of agglomeration of the starting materials, which will help to reduce sintering temperature. Soft mechanical milling conditions (10 minutes at 100 rpm) were used and a more energetic milling (15 minutes at 300 rpm) was found to induce degradation of crystal structure. During SPS experiments Al_2O_3 was used to block the current passing through the sample. The kinetic windows within which it is possible to obtain fully dense ceramics ($\geq 90\%$ of theoretical density) and simultaneously reduce grain growth were defined. Increasing heating rate and/or pressure shifted the sintering to lower temperatures and high density values were obtained in 8-20 minutes at temperatures between 700 and 900°C, finding that the iron-doped sample needs the lowest temperature to densify. The use of SPS allowed us to avoid impurity segregation during sintering as revealed X-ray diffraction patterns. SPS remove most of the pores and result in a rather dense microstructure. The grain size is smaller in SPSed samples than

in conventionally sintered. No significant grain growth was observed by SEM except for the LATP03-SPS sample where a bimodal microstructure was found. Sintering occurs preferentially through a densification mechanism rather than grain growth. Impedance spectroscopy measurements showed that LTP-SPS and LCTP03-SPS samples increase ionic conductivity in grain boundaries one order of magnitude, compared with conventionally sintered samples due to the big increase in density (from 53% to 90%). It can be concluded that substitution of titanium by aluminum, chromium and iron clearly enhance conductivity, although samples have similar densities.

Conclusions

From the study concerning the preparation and electrical properties of $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ phases, the following conclusions can be deduced:

- Preparation of $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ compounds with $\text{M} = \text{Al}, \text{Cr}$ and Fe in the range of $0 \leq x \leq 0.5$ by sol-gel synthesis, lowers the temperature normally used to obtain these compounds by solid state reaction.
- Nasicon-type structure with rhombohedral symmetry (S.G. $R\bar{3}c$) as single phase is obtained when $x \leq 0.4$ in $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ compounds and $x \leq 0.3$ in $\text{Li}_{1+x}(\text{Cr/Fe})_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ systems. For higher x values, different reflexions were found according with reactions



- Rietveld refinement of X-ray and neutron diffraction data let us to establish the atomic disposition and found disorder of lithium atoms within M1 and M2' cavities, more significant when increasing dopant content and anisotropic thermal factor of lithium in M1, being vibrations predominant in xy plane. Metal atoms added as dopants substitute titanium in 12c positions just partially, no matter the nature and content of dopant. Additional metal atoms should be forming amorphous phases.
- Microstructure of samples is formed of smaller particles in LCTP and LFTP samples. In LATP, grain morphology changed from spherical to faceted, which strongly reflects a glassy phase formation.
- Conventional sintering of the powders at 1000°C leads to high porosity samples. The maxima density was obtained in LATP-SC samples and the lowest values of density in chromium system. Sintering takes place by densification and grain growth.
- Abnormal grain growth takes place in LATP-SC samples during the sintering treatment, due to the existence of a glassy phase at the grain boundaries.

- Thermal treatment causes formation of crystalline secondary phases at high dopant level. TiO_2 -rutile is formed in LCTP-SC and LFTP-SC samples while aluminium moves to M1 cavities.
- Electrical characterization show ionic nature of conductivity dominated by grain boundary contribution. Variation of conductivity with composition shows a maxima in the range $x = 0.2-0.3$ which is related to lithium distribution within M1 and M2' cavities. The highest value was found in LATP03-SC sample with values $\sigma_b = 7.5 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ in bulk and $\sigma_{gb} = 8.2 \cdot 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ in grain boundary, which is in the same order of the best ionic conductors reported.
- The rapid heating rates and high pressures used in SPS made it possible to shorter the sintering process to 8-20 min, to avoid crystallization of secondary phases and to prepare samples with high density and fine-grained microstructures.
- LFTP03-SPS sample needs the lowest temperature to densify.
- No significant grain growth was observed by SEM except for the LATP03-SPS sample where a bimodal microstructure was found. In general, sintering occurs preferentially through a densification mechanism rather than grain growth.
- Impedance spectroscopy measurements showed that LTP-SPS and LCTP03-SPS samples increase ionic conductivity in grain boundaries one order of magnitude, compared with conventionally sintered samples due to the big increase in density (from 53% to 90%).
- Substitution of titanium by aluminum, chromium and iron clearly enhance conductivity, although samples have similar densities.

Lista de acrónimos

AC	Ácido cítrico
ATD	Análisis termodiferencial
ATG	Análisis termogravimétrico
BAL	Batería aire-litio
BIL	Batería de ión litio
BL	Batería de litio
BPL	Batería polimérica de litio
CE	Carbonato de etileno
C ₀	Capacidad del vacío
DN	Difracción de neutrones
DRX	Difracción de rayos X
E _a	Energía de activación
EDS	Energy dispersion spectroscopy
EG	Etilenglicol
EI	Espectroscopía de impedancias
FAST	Field Assisted Sintering Technology
GB	Grain boundary
HP	Hot pressing
ICP-AES	Inductive coupling plasma- atomic emission spectroscopy
LATP	Muestras de composición $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$
LCTP	Muestras de composición $\text{Li}_{1+x}\text{Cr}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$
LFTP	Muestras de composición $\text{Li}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$
LLTO	$\text{Li}_3\text{La}_{(2/3)-x}\text{TiO}_3$
LTP	Muestras de composición $\text{Li}_2(\text{PO}_4)_3$
ML	Microbatería de litio o batería de litio de estado sólido
NASICON	Sodium Superionic Conductors
NZP	$\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$
NZS	$\text{NaZr}_2(\text{SiO}_4)_3$
PECS	Pulsed Electric Current Sintering
PVA	Alcohol polivinílico
RMN	Resonancia magnética nuclear
SC	Sinterización convencional
SEM	Scanning electron microscopy
SPS	Spark plasma sintering
SW	$\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$
Y*	Admitancia
Z*	Impedancia
ϵ_0	Permitividad eléctrica del vacío ($8.854 \cdot 10^{-14} \text{ Fcm}^{-1}$)
ϵ^*	Permitividad
σ	Conductividad eléctrica
ω	Frecuencia angular

Agradecimientos

Este trabajo ha sido desarrollado en el departamento de Química Inorgánica I de la Universidad Complutense bajo la dirección de la Dra. Josefa Isasi Marín a quien agradezco su ayuda y confianza durante estos años. Doy las gracias a todo el departamento y en especial a su director Dr. Emilio Morán, secretario Dr. José Antonio Campo y secretaria administrativa Dña. Matilde León por el apoyo prestado. Gracias a D. Fernando Rojas, D. Juan Garvín y Dña. Purificación Bootello, porque vosotros hacéis posible la investigación en este departamento.

Quisiera agradecer a la Universidad Complutense la financiación recibida y a la Fundación Neurociencias y Envejecimiento, en especial al Dr. José Antonio Molina.

También deseo dar las gracias a los centros de apoyo a la investigación que cumplen una función muy importante para el desarrollo del trabajo en la Universidad. A todo el personal del C.A.I. de difracción de rayos X por su profesionalidad y amabilidad. Al equipo del Centro Nacional de Microscopía Electrónica y muy especialmente a Eugenio Baldonado le doy las gracias por su atención y por haber tenido siempre una solución para mis dilemas. Al C.A.I. de técnicas geológicas y en especial a Olga Martín por su disposición a mostrarme su trabajo y acercarme a la química analítica.

Parte de este trabajo se ha desarrollado en el Departamento de Física Aplicada III, en el grupo de Física de Materiales Complejos y me gustaría extender mi agradecimiento a todos los miembros del grupo por hacerme sentir uno más. Especialmente a los profesores Jacobo Santamaría, gracias por tus sabios consejos, a Carlos León y a Alberto Rivera, a quien agradezco especialmente su conocimiento, disponibilidad y optimismo. Gracias también al profesor Carlos Díaz-Guerra, de quien he aprendido, entre otras cosas, responsabilidad y rigurosidad en el trabajo.

I would like to thank Emeritus Professor Mats Nygren from Arrhenius Laboratory. Thank you for bringing me the opportunity of working with you and make me feel like in home. You are an example of enthusiasm and love for your work. Thank you to Profesors James Shen, Jekabs Grins and Dr. Kjell Jansson who made my stay in Stockholm very fruitful. Thanks to all the people from the forth floor of Arrhenius lab for showing me a little bit of your life and work. Special thanks to Dra. Mirva Eriksson, witness of my firsts experiments with SPS.

Thanks to Daniel Toebeens from HZB for allowing me to follow you everywhere during a few days and answering all my questions.

Gracias a los compañeros del laboratorio por estar ahí cuando levanto la vista del ordenador y dispuestos a reír cuando hace falta. A todas las personas que han ido pasando por este departamento a la largo de los años, imposible enumerarlas, y que han humanizado el trabajo. Sin vosotros esto no lo habría disfrutado.

Muchas gracias a todos los que me han acompañado durante mi vida, dentro y fuera del mundo de la ciencia, por las palabras de aliento y la confianza incondicional.

Finalmente, gracias a mi familia porque vosotros sois lo verdaderamente importante.

Marta

